



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE HYBRIDNÍCH
HYDROGELOVÝCH MATRIC**

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HYBRID HYDROGELS MATRIX

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Lukáš Magera

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Smilek, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1390/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Lukáš Magera**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **Ing. Jiří Smilek, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Příprava a charakterizace hybridních hydrogelových matic

Zadání bakalářské práce:

- 1) vypracovat literární rešerši zaměřenou na přípravu hybridních hydrogelů
- 2) zoptimalizovat postup přípravy hybridních hydrogelů
- 3) navrhnout metody vhodné pro charakterizaci hybridních hydrogelů
- 4) otestovat vlastnosti připravených hydrogelů vybranými metodami především s ohledem na mechanické vlastnosti
- 5) diskutovat naměřené výsledky a vyvozovat logické závěry

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Lukáš Magera
student(ka)

Ing. Jiří Smilek, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Předložená bakalářská práce si klade za cíl přípravu a její následnou optimalizaci hybridních hydrogelů, které představují díky svým unikátním vlastnostem materiál s vysokým aplikačním potenciálem. Hybridní hydrogely mají díky své jedinečné hybridní síťové struktuře, silnému vzájemnému propletení sítí a účinnému systému disipace energie mimořádnou mechanickou odolnost a s ní spojené další vlastnosti (např. transportní). Tato práce se zabývá chemicko-fyzikálně síťovaným hybridním gelem, a to kombinací alginát-polyakrylamid. Hybridní gel byl vytvořen a podroben testům sušení a následného botnání. Hlavní náplní experimentální části bylo stanovení viskoelastických vlastností hybridních hydrogelů pomocí standardních oscilačních testů. Botnací testy prokázaly, že hybridní síť, která obsahuje omezeně botnající alginátový gel, vykazuje nižší stupeň nabotnání než samostatný neomezeně botnající polyakrylamidový gel. Viskoelastické testy ukázaly ovlivnění mechanických vlastností v podobě zvýšení hodnoty paměťového modulu hybridního hydrogelu oproti referenčnímu alginátovému hydrogelu. Hybridní hydrogel vykazoval zvětšení lineární viskoelastické oblasti oproti referenčnímu polyakrylamidovému gelu, jehož hybridní struktura zamezuje tvorbě mikrotrhin, která způsobovala dřívější protrhnutí referenčního polyakrylamidového gelu.

Abstract

Submitted bachelor's thesis aims for preparation and subsequent optimisation of hybrid hydrogels, which represent material with high application potential because of their unique properties. Hybrid hydrogels have extraordinary mechanical resistance and other beneficial properties (e.g. transportation) due to their unique hybrid network structure, strong interpenetrating network entanglement and efficient energy dissipation system. This work engages in chemically-physically crosslinked hybrid gel, namely the combination of alginate-polyacrylamide. The hybrid hydrogel was formed and then underwent the tests of drying and swelling. The main purpose of the experimental part was to determine viscoelastic properties of hybrid hydrogels using standard oscillation tests. Swelling tests showed that the hybrid network containing limitedly swelling alginate gel reaches lower degree of swelling than the single unlimitedly swelling polyacrylamide gel. Viscoelastic tests unveiled an influence on the mechanical properties by value augmentation of the hybrid gel's storage modulus in comparison with the reference alginate hydrogel. Hybrid hydrogel reported an increase in the linear viscoelastic area compared to the reference polyacrylamide gel, whose hybrid structure prevents from creating microcracks, that caused earlier rupture of the reference polyacrylamide gel.

Klíčová slova

Hybridní hydrogel, alginát, polyakrylamid, reometrie, gely s podvojnou sítí

Keywords

Hybrid hydrogel, alginate, polyacrylamide, rheometry, double network gels

Citace

MAGERA, L. *Příprava a charakterizace hybridních hydrogelových matric*, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická Brno, 2019. 45 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Smilek, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování

Zde bych rád poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Jiřímu Smilkovi Ph.D. za poskytnuté materiály, rady a pomoc s interpretací dat při vypracovávání bakalářské práce. Za poskytnuté rady v laboratoři bych dále rád poděkoval Ing. Monice Trudičové.

1	CÍL PRÁCE.....	4
2	TEORETICKÁ ČÁST	5
2.1	GELY	5
2.2	KLASIFIKACE GELŮ	5
2.2.1	Podle reverzibility:	5
2.2.2	Podle obsahu disperzního prostředí:	5
2.2.3	Podle povahy sil, které působí soudržnost síťovité struktury:	6
2.3	VZNIK GELŮ	6
2.4	VLASTNOSTI GELŮ	7
2.4.1	Mechanické vlastnosti gelů	7
2.4.2	Synereze	8
2.4.3	Anizotropie	8
2.5	BOTNÁNÍ	8
2.6	HYBRIDNÍ HYDROGELY	9
2.6.1	Akrylamid	9
2.6.2	Polyakrylamidy	9
2.6.3	Alginát	10
2.7	REOLOGIE	11
3	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	13
3.1	HYDROGELY S DVOJÍ SÍTÍ	13
3.2	HYDROGELY S KOMBINOVANOU DVOJÍ SÍTÍ	14
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	17
4.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	17
4.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJE	17
4.3	PŘÍPRAVA ALGINÁTOVÝCH HYDROGELŮ	17
4.4	PŘÍPRAVA POLYAKRYLAMIDOVÝCH GELŮ	19
4.5	PŘÍPRAVA HYBRIDNÍCH GELŮ	19
4.6	OSCILAČNÍ TESTY	21
4.7	SUŠENÍ A BOTNÁNÍ	22
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	23
5.1	POROVNÁNÍ SÍŤOVACÍCH ČINIDEL ALGINÁTU	23
5.2	POLYAKRYLAMIDOVÝ GEL	24
5.3	PRVNÍ HYBRIDNÍ GELY	26
5.4	KALIBRAČNÍ ŘADA ALGINÁT : $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	27
5.5	HYBRIDNÍ GELY	29
5.5.1	Alginátový a hybridní gel	30
5.5.2	Polyakrylamidový a hybridní gel	31
5.6	SUŠENÍ A BOTNÁNÍ	32
6	ZÁVĚR.....	35
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	36
8	PŘÍLOHY	38

1 Cíl práce

Cílem této bakalářské práce bylo vytvořit hydrogelové matrice, které jsou velmi tuhé, pružné a zároveň jejich vlastnosti mohou být modifikovatelné volbou vhodné koncentrace jednotlivých komponent, což z těchto materiálů činí unikátní subjekt s vysokým aplikačním potenciálem. Toho bylo dosaženo vytvořením hybridního gelu, který byl tvořen kombinací fyzikálně a chemicky propletené sítě.

Teoretická část byla zasvěcena vypracování literární rešerše se zaměřením na tvorbu hybridních hydrogelů a uvedení do základů měření, které byly navrženy k charakterizaci hybridních i referenčních gelů. V experimentální části je přiložen postup přípravy a její optimalizace. Byly navrženy testy hybridních a referenčních gelů, a to s ohledem na ověření ovlivnění mechanických vlastností hybridního hydrogelu. Poslední část je věnována diskuzi a vyvození závěrů které plynou z naměřených dat.

2 Teoretická část

2.1 Gely

Gely jsou koloidně disperzní soustavy. Disperzní soustava je systém skládající se nejméně ze dvou složek nebo fází. Jedna z nich je disperzní podíl (tuhá látka), a ta je rozptýlena v disperzním prostředí (kapalná látka). Obsahuje-li systém dvě fáze, existuje určitá hranice mezi částicemi tvořícími disperzní podíl a druhou fází, která je obklopuje. Takový systém se nazývá heterogenní. Obsahuje-li naopak dvě složky a jen jednu fázi, je složka tvořící disperzní podíl rozptýlena ve složce tvořící disperzní prostředí v tak drobných částicích (atomech, molekulách), že nelze mluvit o rozhraní, a takový systém se nazývá homogenní [1]. Disperzní systémy lze třídit podle různých kritérií, jako je skupenství nebo velikost částic. Vyšší stupeň disperzity znamená jemnější rozptýlení disperzního podílu. V monodisperzním systému mají všechny částice stejnou velikost, v systému polydisperzním se vyskytují částice různých velikostí. Podle velikosti částic zhruba rozlišujeme: disperze analytické (do 1 nm), disperze koloidní (1 nm až 1 μ m), disperze hrubé (1 μ m až 1 mm) [1].

Disperzní podíl poté tvoří prostorovou síť prostupující celým disperzním prostředím. Ta je tvořena sítí makromolekulárních řetězců spojených v bodech nazývaných uzly nebo uzlové body, které prostupují celým disperzním prostředím [1]. Jestliže se síť vytvoří pomocí fyzikálních sil (např. Van der Waalsovy, polární síly, vodíkové vazby), jedná se o gely fyzikální, a pokud se vytvoří pomocí chemických kovalentních vazeb mezi monomery lineárních polymerů, tak jde o gely chemické. Částice, které tvoří gely, bývají koloidního charakteru. Jejich velikost se pohybuje od jednoho až po tisíc nanometrů [2].

2.2 Klasifikace gelů

2.2.1 Podle reverzibility:

Reverzibilní gely – jedná se o gely, které při vysoušení zmenšují svůj objem a poskytují kompaktní suché sítě – xerogely. Tyto xerogely jsou ovšem schopné přecházet do původního stavu nabotnaného hydrogelu, přidáním disperzního prostředí, procesem zvaným botnání [1].

Ireverzibilní gely – ve vysušeném stavu mají přibližně stejný objem jako původní gely a porézní strukturu, která je schopná při styku s disperzním prostředím sorbovat pouze určité omezené množství kapaliny. Vysoušení těchto gelů je tedy proces nevratný. Ireverzibilní gely nejčastěji vznikají gelací lyofobních solí [1].

Gely je možné klasifikovat i podle řady dalších hledisek.

2.2.2 Podle obsahu disperzního prostředí:

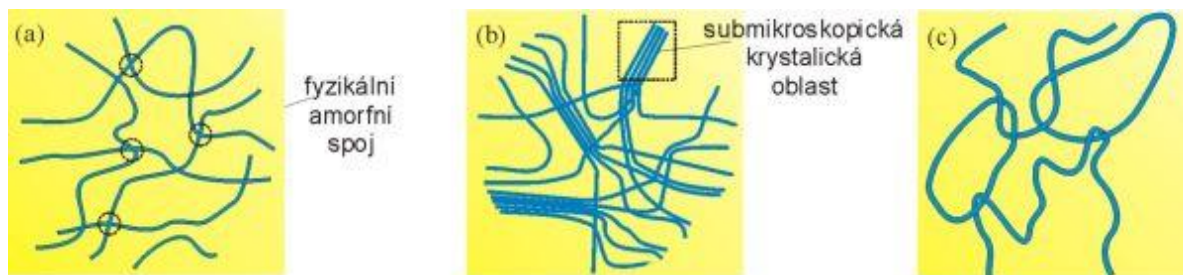
Lyogely – tyto gely obsahují kapalně disperzní prostředí. Pokud je disperzním prostředím voda, vznikne již zmíněný hydrogel. Pokud je disperzním prostředím organická kapalina, jedná se o organogel [3].

Xerogely – gely, které vznikají odstraněním disperzního prostředí. Vznikají vysušením lyogelů [3].

2.2.3 Podle povahy sil, které působí soudržnost síťovité struktury:

Jestliže se vytvoří mezi makromolekulami lineárního polymeru nebo jeho roztoku dostatečné množství spojů, může dojít ke vzniku sítě. Tyto uzly mohou vznikat dvěma hlavními způsoby. Chemickou reakcí či působením fyzikálních sil. Dle způsobu síťování či charakteru vytvořených uzlů lze hydrogely rozdělit na fyzikálně síťované a chemicky síťované [4].

Fyzikálně síťované hydrogely – Fyzikálně síťované gely vznikají působením fyzikálních sil (např. Van der Waalových), dochází tak ke spojování úseků polymerních řetězců do uzlů nebo spíše uzlových oblastí, které se tvoří mezi libovolnými úseky makromolekul. Jedna makromolekula může být zapojena do několika uzlových oblastí [1].



Obr. 1: Síťovitá struktura vysokomolekulárních gelů (a) amorfni gel, (b) gel se submikroskopickými krystalickými oblastmi, (c) geometricky síťovaný gel [4]

Síťová struktura vysokomolekulárních gelů je ukázána na obr. 1. Ke spojení může docházet při snížení teploty, zvýšení koncentrace síťovacího činidla nebo zhoršení kvality rozpouštědla [1].

Chemicky síťované gely – Kovalentně síťované gely vznikají jako xerogely nebo lyogely podle toho, zda při přípravě bylo přítomno kapalně disperzní prostředí. Kovalentní makromolekulární gel představuje trojrozměrnou síťovitou strukturu, která je tvořena chemickými vazbami. Chemická vazba vzniká buď adiční polymerací nebo nelineární kondenzační polymerací monomerů. Struktura gelu je díky chemické vazby velmi pevná [4]. Vysoušením vznikají xerogely. V rozpouštědlech bobtnají, ale převést je opět na roztok by bylo možné pouze odbouráním chemických vazeb, přičemž se však nezruší vazby, které vznikly při gelaci [1].

2.3 Vznik gelů

Gel ve své vnitřní struktuře obsahuje třídímenzionální síť, která prochází celým disperzním systémem. Disperzní podíl je tedy spojitý. Gely vznikají procesem zvaným gelace, který je charakterizován bodem gelace, což je okamžik, kdy vzniká vnitřní struktura gelu. Proces vzniku gelu závisí na tom, o jaké gely se jedná. Pokud se jedná o gely fyzikální, tak ty vznikají změnou fyzikálních podmínek roztoku polymeru, jako je změna pH, iontová síla solu nebo změna rozpouštědla. Pokud se jedná o gely chemické, tak ty vznikají buď fotochemickým vytvrzováním, nebo chemickou reakcí. V případě reverzibilních gelů bobtnáním – přidáním disperzního prostředí ke xerogelu. Průběh tvorby gelů výrazně ovlivňují různé podmínky, vliv teploty, vliv koncentrace a vliv pH [1].

Vliv teploty – Zvýšení teploty, pokud při něm v soustavě nedochází k nevratným chemickým změnám, obvykle brání vzniku gelu, neboť roste intenzita tepelného pohybu jednotlivých

segmentů a v důsledku toho klesá počet i doba trvání vazeb mezi makromolekulami. Naopak snížení teploty zpravidla podporuje tvorbu gelu [4].

Vliv koncentrace – Gelaci roztoků vysokomolekulárních látek vždy napomáhá vzrůst koncentrace, neboť tím roste četnost srážek makromolekul nebo jejich částí a zvětšuje se počet vazeb, které se vytvářejí v jednotce objemu gelu. Při protáhlém tvaru makromolekul však může docházet k tvorbě gelu i ve velmi zředěných roztocích [4].

Vliv pH – Na gelační schopnost vodných roztoků amfoterních vysokomolekulárních elektrolytů (např. bílkovin) má výrazný vliv pH roztoku. Gelace probíhá nejlépe při hodnotě pH odpovídající izoelektrickému bodu [4].

2.4 Vlastnosti gelů

2.4.1 Mechanické vlastnosti gelů

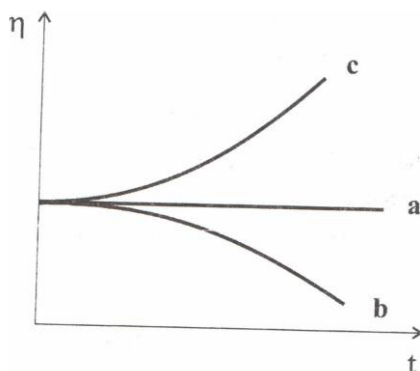
Ačkoliv je disperzní prostředí kapalné, gely v důsledku svého uspořádání disponují mechanickými vlastnostmi, které jsou charakteristické pro tuhý stav. Gely jsou schopny do určité hodnoty tečného napětí (hodnota kritického napětí) odolávat určité mechanické deformační síle [4]. Hodnota kritického napětí závisí na koncentraci a pevnosti uzlů ve struktuře gelu. Pod hodnotou odpovídající kritickému napětí se gely chovají jako tuhá elastická tělesa. Po překročení této hodnoty se gel začne chovat jako viskózní kapalina, přičemž dochází k nevratné deformaci vnitřní struktury a ztrátě elasticity. Gelové systémy tedy vykazují typické chování viskoelastického charakteru [1].

Tixotropie

Gely s fyzikálními spoji (reverzibilní i ireverzibilní) se často vyznačují tixotropními vlastnostmi. Podstatou tohoto jevu je obnovování původních struktur, což vede ke snížení viskozity. Pokud jsou původní disperzní částice do síťované struktury poutány pomocí velmi slabých sil, je možné gel více či méně prudkým protřepáním převést opět do stavu solu, jelikož mechanickými účinky dojde ke zrušení slabých vazeb mezi částicemi. Necháme-li stát tekutý sol v klidu, začnou se vazby mezi částicemi obnovovat, dochází opět ke zgelování tohoto systému a viskozita tedy nabývá postupně původních hodnot. Opačným jevem je reopexie [4].

Reopexie

Jedná se o opačný proces k tixotropii. Při stálé smykové rychlosti se zvyšuje zdánlivá viskozita. Tento průběh toku je také reverzibilní a po nějaké době ponechání v klidu dojde k obnově původní viskozity. Opravdový reopektický tok je velmi vzácný [5]. Reopexie a tixotropie jsou zobrazeny na Obr. 2.



Obr. 2: Závislost viskozity na čase: (a) newtonská kapalina, (b) tixotropní kapalina, (c) reopexní kapalina. [5]

2.4.2 Synereze

Tento jev nastává především u čerstvě připravených gelů (reverzibilních i ireverzibilních). Při stárnutí gelu důsledkem smršťování síťovité struktury dochází k samovolnému vytékání disperzního prostředí z gelu. Roste počet styčných bodů, síťovitá struktura se smršťuje a s ní i celý gel. Zároveň dochází k vytlačování přebytečné kapaliny (disperzního prostředí), která nebyla do struktury gelu zabudována. Synereze je podporována zvýšením teploty a u spousty druhů gelů rovněž přidavkem elektrolytu [5].

2.4.3 Anizotropie

Anizotropie je dána podmínkami tvorby gelů a vykazuje ji většina gelů vyskytujících se v živočišných tělech nebo rostlinách. U gelů připravených uměle je obvykle důvodem anizotropie jejich nerovnoměrná deformace při tvorbě nebo nerovnoměrná objemová kontrakce při vysoušení, přičemž vlastnosti jako je smršťování při sušení, roztažnost při botnání, ale také optické a mechanické vlastnosti jsou v různých směrech různé [5].

2.5 Botnání

Botnání může být charakterizováno jako proces, při němž reverzibilní xerogel (vysokomolekulární látka) pohlcuje nízkomolekulární rozpouštědlo a zvětšuje při tom svou hmotnost a také objem. Botnání je zvláštním případem rozpouštění. Jedná se o samovolný děj, Rozpouštědlo difunduje do xerogelu, ale vysokomolekulární látky struktury gelu jsou stále pevně zapojeny ve struktuře gelu. Na kinetiku botnání má vliv i teplota, s rostoucí teplotou vždy vzrůstá rychlost botnání. Jednoduše se může říct, že při botnání gel pohlcuje vodu a tím zvětšuje svůj objem

Botnání polymeru v kapalině bývá kvantitativně popisována stupněm nabotnání Q , definovaným jako hmotnost kapaliny pohlcené jednotkou suchého xerogelu [4].

$$Q = \frac{m_r - m_0}{m_0} = \frac{\rho \cdot \Delta V}{m_0} \quad (1)$$

kde m_r je hmotnost bobtnajícího gelu v čase t od počátku botnání, m_0 je počáteční hmotnost xerogelu, ρ je hustota kapaliny a ΔV je objem pohlcené kapaliny. Stupeň nabotnání Q se může

stanovit také jako relativní přírůstek hmotnosti gelu při botnutí vážením nebo měřením objemu pohlcené kapaliny ΔV . Vážením gelu nebo měřením objemu v různých časech jsme schopni pozorovat i kinetiku botnutí až do případného dosažení rovnovážného stavu [1]. Rozlišujeme botnutí omezené a neomezené. Jestliže se botnutí xerogelu v přebytku kapaliny zastaví ve stadiu lyogelu (není pohlcována další kapalina), jedná se o omezené botnutí. Pokud se ovšem botnutí ve stavu lyogelu nezastaví, ale začnou zanikat styčné body, nastává botnutí neomezené. Jednotlivé makromolekuly tak přecházejí do roztoku a přidáváním dalšího rozpouštědla je možné roztok dále ředit [4]

2.6 Hybridní hydrogely

Hybridní hydrogely jsou speciální třídou hydrogelů [6]. Jsou to hydrogely, u kterých je zavedena hybridní struktura, která je tvořena podvojnou sítí. Tato podvojná síť má významnou kontrastní topologickou strukturu. První síť je hustě zesíťovaná a křehká, zatímco druhá síť je řídko zesíťovaná a roztažná. Kromě toho je molární koncentrace druhé tažné sítě mnohem větší než u první křehké sítě [6]. Tato specifická topologická struktura vede při deformaci k vnitřnímu lomu křehké sítě. Obětované vazby křehké sítě se rozdělují na malé shluky, aby rozptýlovaly napětí kolem okrajů trhliny do zón obklopujících poškození, čímž zvyšuje celkovou pevnost a houževnatost materiálů [7].

Vzhledem k příznivým mechanickým vlastnostem tuhých hybridních hydrogelů mají velký potenciál jako strukturní biomateriály, např. jako umělé chrupavky. Například PAMPS / PDMAAm gely syntetizované z poly (2-akrylamido-2-methylpropansulfonové kyseliny) jako první sítě a poly (N, N-dimethylakrylamidu) jako druhé sítě vykazují dobrou biokompatibilitu zatímco mají téměř identické mechanické vlastnosti jako chrupavky [6]. V zásadě mohou být tuhé hydrogely syntetizovány z jakéhokoli druhu hydrofilních polymerů, proto se očekává, že v budoucnu budou vytvořeny různé druhy tuhých a funkčních hybridních hydrogelů. Další aplikace jsou jako scaffoldy pro tkáňové inženýrství a nosiče léků [7].

2.6.1 Akrylamid

Jednou z možností přípravy hybridních gelů je použití kombinace polyakrylamidového a alginátového gelu. Proto se v následujících kapitolách budu věnovat akrylamidu, polyakrylamidu a alginátu sodnému.

Akrylamid existuje ve dvou formách – akrylamid jako monomer a polyakrylamid jako polymer. Akrylamid jako funkční monomer obsahuje reaktivní elektrofilní dvojnou vazbu a aminoskupinu. Pevný akrylamid je při laboratorních podmínkách dokonale stabilní a má dlouhou skladovací životnost. Kapalný akrylamid (vznikající při teplotě vyšší, než je teplota tání) polymerizuje rychleji a exotermicky. Reakce probíhají zejména 1, 4 – adicí s nukleofilními činidly. V této reakci se uvolňuje elektron z uhlíkoaminové skupiny a dochází k aktivaci dvojně vazby. Většina těchto reakcí je reverzibilních [8].

2.6.2 Polyakrylamidy

Polyakrylamidy jsou ve vodě rozpustné nebo bobtnavé polymery s vysokou molekulovou hmotností vytvořené z akrylamidu nebo jeho derivátů. Jediným komerčně významným polyakrylamidem je poly(2-propenamidu), který se jednoduše nazývá polyakrylamid nebo PAAm [9].

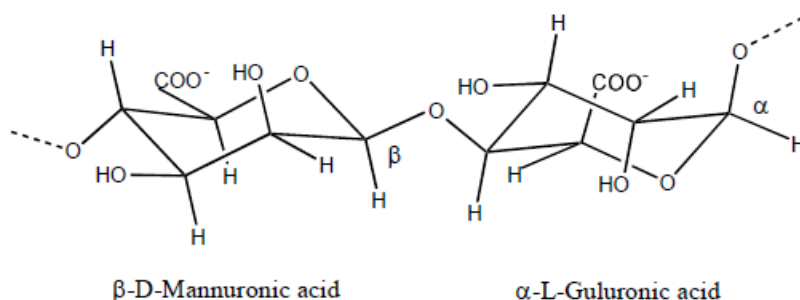
Je to neiontový, ve vodě rozpustný a biokompatibilní polymer, který může být syntetizován jako jednoduchý lineární řetězec nebo jako síťovaná struktura. PAAm zvyšuje viskozitu vodného roztoku a podporuje flokulaci částic přítomných ve vodě. Zesítěný polymer může absorbovat a zadržovat extrémně velká množství vody, protože amidové skupiny tvoří silné vodíkové vazby s molekulami vody [10].

Polyakrylamidové gely jsou používány ve výzkumných laboratořích k separaci proteinů a ostatních složek při elektroforéze [11]. Hydratovaný PAAm je měkký gel, který se používá v gelové elektroforéze a jako polymer absorbující vodu. I když se tyto polymery nazývají polyakrylamid, jsou to často kopolymery akrylamidu a jednoho nebo více jiných monomerů [12].

Polyakrylamidy polymerují v přítomnosti volných radikálů. Typickým iniciátorem polymerizační reakce akrylamidu je peroxodisíran amonný. Dále tetramethylethyldiamin slouží jako iniciátor reakce pro vznik jednotlivých fyzikálních uzlů polyakrylamidu. Nejběžnějším síťovadlem je methylenbisakrylamid. Polymerační reakce vytváří polymer s vysokou molekulovou hmotností nebo gel [12].

2.6.3 Alginát

Alginát je aniontový kopolymer složený z homopolymerních oblastí 1,4-spojený β -D-mannuronové kyseliny (M bloky) a α -L-glukuronové kyseliny (G bloky), rozptýlené s oblastmi střídavé struktury [13]. Průmyslová výroba alginátu je založena na extrakci polymeru z hnědých řas (Chromophyta) [14]. Mořské řasy se extrahují zředěným alkalickým roztokem (uhličitanu sodného nebo hydroxidu sodného), který solubilizuje přítomnou kyselinu alginovou. Výsledný viskózní materiál se vlivem minerálních kyselin převede na sůl. Alginát sodný je hlavní používanou formou [15].



Obr. 3: Struktura alginátu [13]

Gelování nastává tehdy, jestliže dvojmocné ionty (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} atd.) nebo trivalentní ionty (Al^{3+} atd.) se podílejí na inter-řetězové iontové vazbě mezi G-bloky v řetězci polymerů, což vede k vytvoření trojrozměrné sítě. Tyto ionty působí jako síťovací činidla, která stabilizují alginátové řetězce tvořící gelovou strukturu. Ta obsahuje rozptýlené řetězce mannuronové a glukuronové kyseliny [16]. Tyto řetězce váží a zachycují velké množství vody. Kyselina alginová a její sodné a vápenaté soli jsou netoxické a biokompatibilní široce používané v lékařském, farmaceutickém, kosmetickém a potravinářském průmyslu. V tkáňovém inženýrství je alginát používán jako nosič nebo jako podpůrná matice [13].

2.7 Reologie

Reologie je vědní obor, který se zabývá tokem a deformací hmoty vlivem vnějších sil. Obecně rozlišujeme dva mezní typy chování (viskózní a elastické). Jestliže účinkem vnější síly nastane deformace, která vratně vymizí po jejím odstranění, mluvíme o elastickém chování [17]. Toto chování je vykazováno převážně tuhými látkami. Energie vynaložená na deformaci se ukládá ve struktuře deformované látky a po relaxaci (odstranění vnější síly) se uvolní ve formě práce využitě k převedení tělesa do původní nedeformované struktury. Jestliže působením síly hmota teče a tok se zastaví (ale neobráť), je-li síla odstraněna, mluvíme o viskózním chování. Toto chování je charakteristické pro jednoduché tekutiny [17].

Vynaložená energie je disipovaná ve formě tepla. Mezi těmito dvěma extrémy se nachází chování reálných systémů, jejichž odezva na aplikovanou sílu může být částečně elastická i viskózní a převažující charakter této odezvy záleží na době a intenzitě, po kterou tato síla působí. Tyto systémy se nazývají viskoelastické. K nim patří řada koloidně disperzních systémů, jako jsou právě gely. Reologická měření jsou velmi důležitá pro charakterizaci polymerních látek. Jednoduchá reologická měření (tokové a viskozitní křivky) lze využít při kontrole kvality surovin či finálních produktů. Přístroj na měření reologických vlastností materiálů se nazývá reometr [18].

Tento přístroj je schopen měřený vzorek mechanicky deformovat otáčením rotujícího senzoru o různé geometrii (válec, kužel, deska) různou rychlostí či vynaložením různé síly (tokové křivky). Nebo je mechanický podnět vyvolán oscilačním pohybem senzoru s různou intenzitou (viskoelastické testy). Výsledkem rotace senzoru jsou informace zejména o viskozitě a tokových vlastnostech vzorku. Z oscilačních pohybů senzoru se naopak dozvíme, nakolik se vzorek chová elasticky [18].

Výstupem rotačních testů může být záznam viskozity v závislosti na smykové rychlosti měřicího senzoru (tzv. toková křivka), přičemž tekutiny, u nichž se viskozita s rostoucí smykovou rychlostí nemění, mají newtonský charakter. Řada látek však vykazuje chování nenewtonské, kdy viskozita je zprvu konstantní a vysoká při velmi malých zatíženích. Po zvýšení mechanického stresu viskozita velmi rychle klesá (pseudoplastické látky). Další nenewtonské látky vykazují zcela opačný charakter, kdy při zvýšení mechanického stresu dochází k nárůstu viskozity (dilatantní látky). Z reologického hlediska jsou gely typickým příkladem tzv. viskoelastických materiálů. Reometrické měření charakterizuje, nakolik je gel „tekutý“ nebo naopak „tuhý“. Projevem elasticity je pak zvýšení tzv. elastického (paměťového) modulu G' nad tzv. viskózní (ztrátový) modul G'' , který vypovídá o míře projevu viskózního charakteru chování látky. Prakticky každý reálný materiál je totiž alespoň do určité míry viskoelastický a poměr těchto dvou modulů pak určuje míru převahy elastického charakteru a jeho deformačního chování [19].

Veličinou úzce související s elastickým a viskózním modulem je ztrátový úhel (δ). Ten vyjadřuje poměr mezi elastickým a viskózním modulem podle vztahu níže (2).

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2)$$

Velikost ztrátového úhlu lze použít k charakterizaci chování zkoumané látky. V případě gelových látek je možné díky ztrátovému úhlu rozhodnout o tom, jestli převažuje elastická

nebo viskózní složka. Při velikosti ztrátového úhlu 45° vykazuje látka viskoelastické chování a nepřevažuje žádná složka. Pokud je ztrátový úhel nižší než 45° , tak se látka chová elasticky a převažuje elastická složka. Pokud je ztrátový úhel naopak vyšší než 45° , znamená to, že látka vykazuje viskózní chování a převažuje viskózní složka [18].

Při popisu reologického chování látek hraje poměrně důležitou roli také bod překřížení modulů. Měřením elastického a viskózního modulu v závislosti na frekvenci oscilací lze stanovit bod překřížení. Ten se v literatuře objevuje pod pojmem „cross-over“ point. Jak je z popisu jasné, jedná se o body, kdy dochází k protnutí křivky elastického modulu a křivky viskózního modulu. V tomto bodě jsou oba moduly v rovnováze ($G'' = G'$). Obecně platí, že při nízké frekvenci oscilací jsou hodnoty modulů nízké a projevuje se spíše elastický charakter ($G'' < G'$). Při vyšších hodnotách frekvencí oscilací je tomu přesně naopak a hodnoty viskózního modulu převažují ($G'' > G'$) [17].

3 Současný stav řešené problematiky

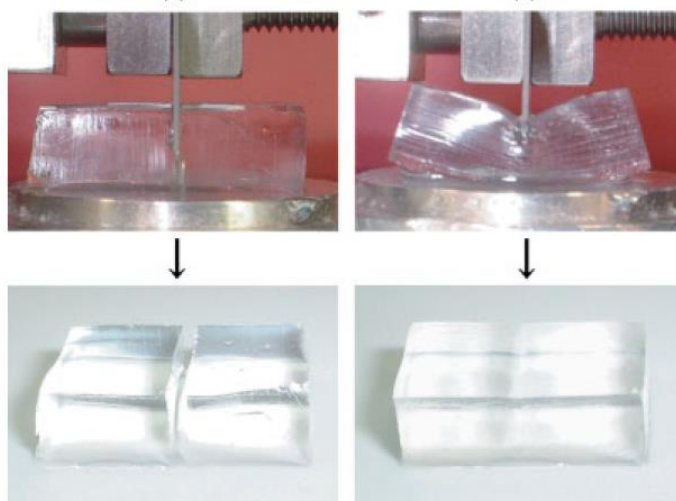
3.1 Hydrogely s dvojí sítí

Polymerní hydrogely jako materiály skládající se z trojrozměrné propojené sítě a velkého množství vody (50–90 %), mají mnoho jedinečných vlastností, jako je citlivost na podněty, absorpce šoků a nízké kluzné tření [20]. Integrace těchto jedinečných vlastností do jediného hydrogelu je činí komerčně používanými pro čištění odpadu [21], potravinářskou chemii [22] a chemii životního prostředí [23]. Jsou použity jako modelové systémy pro potenciální aplikace ve fotochemii, lékařství a tkáňovém inženýrství. Nicméně většina hydrogelů je většinou mechanicky slabá s nízkým modulem pružnosti, což značně omezuje jejich potenciálně širší využití [20].

Bylo vyvinuto úsilí o vývoj vysoce pevných hydrogelů s novými přístupy a novými gelovými systémy, včetně hydrogelů s dvojitým síťováním, nanokompozitní hydrogely, makromolekulární kompozitní hydrogely, hydrogely vylepšené pomocí přítomnosti fyzikálních uzlů ve struktuře [20].

Mezi nimi u hydrogelů s dvojitým síťováním bylo prokázáno, že dosahují extrémně vysoké mechanické pevnosti a vysoké mechanické tuhosti, srovnatelné s tuhostí chrupavek a kaučuků [24].

V roce 2003 Gong a spolupracovníci [24] vyvinuli metodu dvoustupňové sekvenční radikálové polymerace, a tou syntetizovali první hydrogel s dvojitou sítí, sestávající z kyseliny poly (2-akrylamido-2-methylpropansulfonové) (PAMPS) jako první sítě a polyakrylamidu (PAAm) jako druhé sítě. Na Obr. 4. vpravo odolává řezu o tlaku 25 MPa. Výrazně lepší mechanické vlastnosti těchto hydrogelů jsou způsobeny jejich jedinečnou kontrastní sítíovou strukturou a silnému zaplétání jejich sítí [24]. Tuhý a křehký polyelektrolyt (PAMPS) slouží jako první síť, zatímco měkký a tvárný neutrální polymer (PAAm) slouží jako druhá síť. Molární koncentrace druhé sítě je 20–30krát vyšší než koncentrace první sítě. První síť je pevně, zatímco druhá síť je volně zesítovaná, aby se dosáhlo silné asymetrické gelové struktury [24]. Jak již bylo uvedeno v kapitole 2.6, deformace vede k vnitřnímu lomu pevně síťované části sítě. To vede k disipaci energie v oblasti působení deformace, a tudíž k zvýšení mechanické odolnosti celého systému [20]. Na Obr. 4 je ukázáno srovnání odolností vůči řezu obyčejného PAMPS gelu a hybridního PAMPS/PAAm gelu.



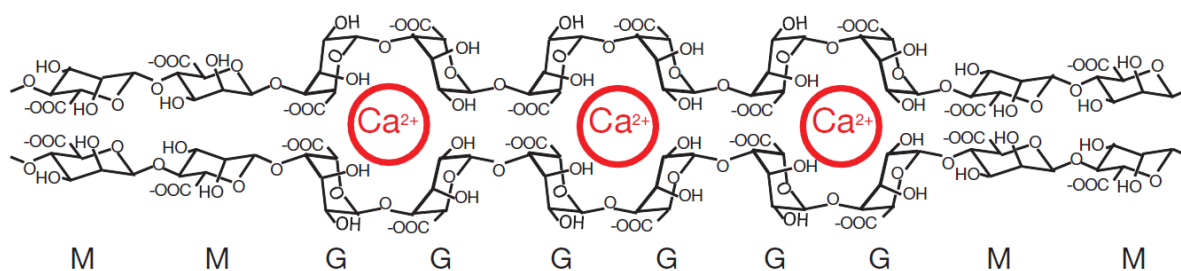
Obr. 4: Obrázky ukazující odolnost vůči řezu čistého gelu PAMPS (vlevo) a hybridního PAMPS/PAAm hydrogelu (vpravo) [24]

3.2 Hydrogely s kombinovanou dvojitou sítí

Kombinovaná dvojitá síť hybridního hydrogelu je tvořena 2 sítěmi z nichž 1 z nich je fyzikálně síťovaná a druhá je síťovaná chemicky. Sdružovací síly mezi oběma sítěmi a uvnitř fyzické sítě jsou nekovalentní vazby, jako jsou hydrofobní interakce, van der Waalsovy (VDW) interakce, vodíkové vazby a elektrostatická asociace v závislosti na vnitřních fyzikálně-chemických vlastnostech obou polymerů [20].

Suo a kol. [25] vyvinuli hybridní gely kombinací alginátového gelu zesíťovaného ionty Ca^{2+} a kovalentně zesíťovanou PAAm sítí (jmenovitě hybridní gely Ca^{2+} –alginát – PAAm). Hybridní gely Ca^{2+} –alginát – PAAm vykazují vynikající roztažnost a vysokou lomovou energii která je blízká lomové energii přírodního kaučuku [25].

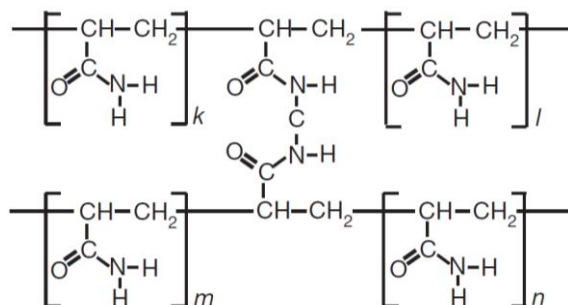
Lomová energie je energie, při které se vytváří trhлина a systém se rozpadá [26].



Obr. 5: Obrázek chemické sítě alginátu sodného síťovaného Ca^{2+} ionty [25]

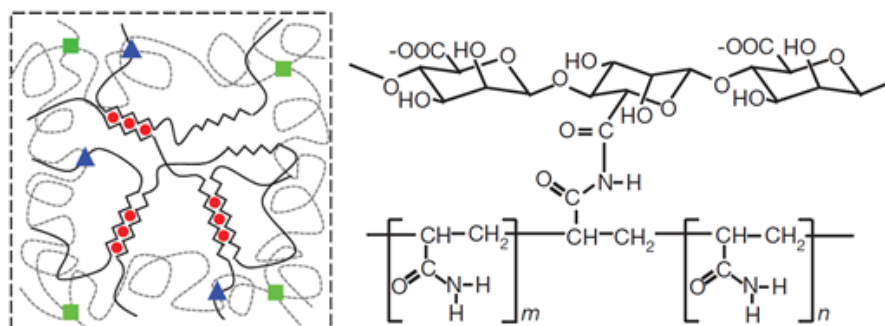
Suo a kol. [25] syntetizovali extrémně roztažitelné a tuhé hydrogely smícháním dvou typů polymerů: chemicky síťovaného alginátu a fyzikálně síťovaného polyakrylamidu. Alginátový řetězec obsahuje kyselinu manurovou (M jednotka) a kyselinu glukuronovou (jednotka G) uspořádanou v blocích bohatých na jednotky G, bloky bohaté na jednotky M a bloky střídavých

jednotek G a M. Ve vodném roztoku tvoří G bloky v různých alginátových řetězcích iontové zesílení divalentními kationty (například Ca^{2+}), což vede k vytvoření 3D sítě ve vodných roztocích – alginátovému hydrogelu. Naproti tomu v polyakrylamidovém hydrogelu polyakrylamidové řetězce tvoří síť kovalentními vazbami (Obr. 6) [25].



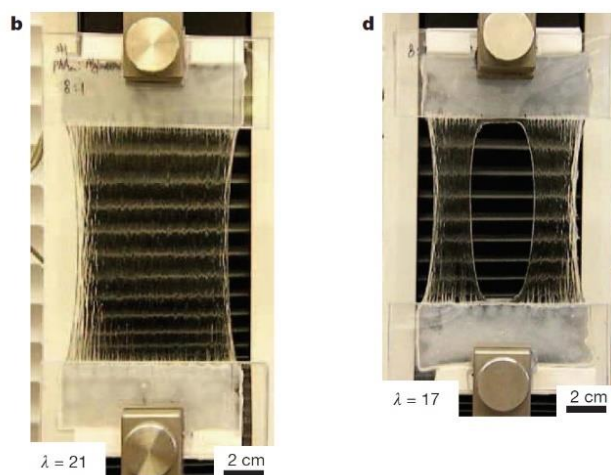
Obr. 6: Obrázek kovalentní sítě polyakrylamidu [25]

V alginátovém gelu tvoří G bloky na různých polymerních řetězcích iontové zesílení přes Ca^{2+} (červené kruhy) (Obr. 7 vlevo). V polyakrylamidovém gelu tvoří polymerní řetězce kovalentní zesílení přes N, N-methylenbisakrylamid (zelené čtverečky) (Obr. 7 vlevo). V alginát-polyakrylamidovém hybridním gelu jsou tyto dva typy polymerních sítí propleteny a spojeny kovalentními uzly (modré trojúhelníky) (Obr. 7 vlevo), které se vytvářejí mezi aminovými skupinami na polyakrylamidových řetězcích a karboxylovými skupinami na alginátových řetězcích (Obr. 7 vpravo) [25].



Obr. 7: Obrázek trojrozměrné sítě hybridního gelu (vlevo), obrázek kovalentního propojení mezi alginátem a polyakrylamidem (vpravo) [25]

Byl vytvořen extrémně roztažný a pevný hydrogel, který je řezu odolný. Je možné jej natáhnout až na dvacetinásobek jeho původní délky (Obr. 8 vlevo), pokud do něj byl udělán řez tak je možné jej natáhnout na 17násobek původní délky (Obr. 8 vpravo) [25].



Obr. 8: Fotka hybridního gelu ve stroji na zkoušení pevnosti v tahu [25]

Jak již bylo uvedeno v teoretické části (kap. 2.6) syntéza hybridního gelu v zásadě může být z jakéhokoliv druhu hydrofilních polymerů. Hydrogely s podvojnou strukturou byly syntetizovány v nepřeborném množství kombinací [20] (PAMPS-PAAm [19], Alginát-PAAm [21], Alginát-Polymehylmethakrylát, Polyvinylacetát-PAAm a mnoho dalších).

Dalším oddílem této bakalářské práce je experimentální část. Ta je silně inspirována článkem [25]. Bylo vyvinuto úsilí o vytvoření stejně mechanicky tuhého a roztažného fyzikálně-chemicky síťovaného hydrogelu, jako bylo uvedeno v článku výše. K tomu bylo použito kombinace polymerních sítí polyakrylamidu a alginátu sodného. Z výše uvedeného článku [25], vychází postup přípravy pro hybridní gel.

4 Experimentální část

4.1 Použité chemikálie

Destilovaná voda

Akrylamid, Fluka Analytical, CAS: 79-06-1

Alginát sodný, Sigma-Aldrich, CAS: 14984-39-5

Chlorid vápenatý dihydrát, Lach-Ner s. r. o., CAS: 10035-04-8

Síran vápenatý dihydrát, Sigma-Aldrich, CAS: 10101-41-4

N, N, N', N' – Tetramethyl-ethyléndiammín Sigma-Aldrich, CAS: 110-18-9

N, N' – Methylénbisakrylamid, Sigma-Aldrich CAS: 110-26-9

Peroxodisíran draselný, Fluka Analytical, CAS: 7727-21-1

4.2 Použité přístroje

Reometr HR-2 (TA-Instruments)

Ultrazvukový kompaktní čistič (Powersonic)

Analytické váhy TB 124 A (Denver Instrument)

UV lampa GPH212T5L (LightTech Sources)

Magnetická míchačka s vyhříváním MR Hei-Standard (Maneko)

Sušárna Venticell 55 (Mezos s. r. o.)

4.3 Příprava alginátových hydrogelů

Na počátku bylo potřeba připravit referenční gely s nimiž budou následně porovnány hybridní gely. Byly připraveny zásobní roztoky alginátu sodného (2 hm. % a 1,5 hm. %). Ty byly ponechány na míchačce (150 rpm) po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě, aby byl alginát důkladně rozmíchán. Dále byly připraveny zásobní roztoky síťovacích činidel. Roztok $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ byl připraven o různých koncentracích (Tab. 1, Tab. 2) při jednotlivých fázích optimalizace přípravy hybridního hydrogelu. Další zásobní roztok síťovacího činidla byla suspenze $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, která by měla koncentraci 1 mol/dm^3 (rozpuštnost $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ je 2 g/l [8]). Gely byly vytvořeny nalitím síťovacího činidla do roztoků alginátů sodného. Optimalizace přípravy alginátových hydrogelů byla rozdělena na 2 fáze. V první fázi bylo nutné zjistit optimální síťovací činidlo. Proto byly připraveny hydrogely v Tab. 1 a tyto gely byly testovány a zhodnoceny v kapitole 5.1.

Tab. 1: Tabulka koncentrací a objemů pro přípravu alginátových hydrogelů

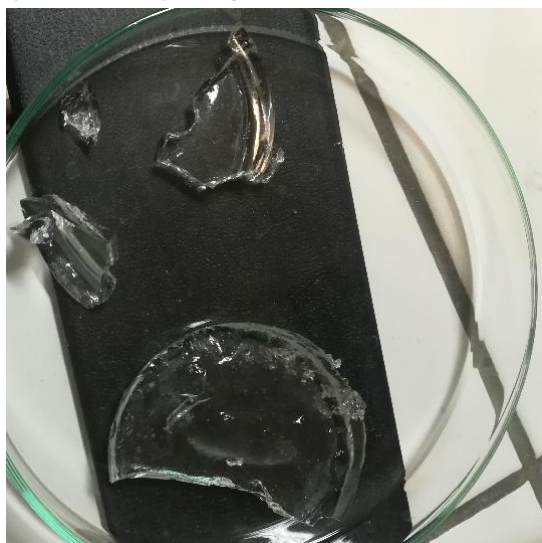
	Koncentrace alginátu v roztoku [hm. %]	Objem alginátu [ml]	Objem 1M $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [ml]	Objem 1M CaSO_4 [ml]
Gel 1	2	10	5	-
Gel 2	2	10	-	5
Gel 3	1,5	10	10	-
Gel 4	1,5	10	-	10
Gel 5	1,5	10	5	-
Gel 6	1,5	10	-	5

V druhé fázi bylo nutné z důvodů nehomogenního hybridního gelu optimalizovat koncentraci síťovacího činidla $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, protože při použití tohoto síťovacího činidla o koncentraci 1 M byl vytvořen nehomogenní hybridní gel. Byla připravena níže uvedená (Tab. 2) koncentrační řada síťovacího činidla $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a výsledné gely byly reometricky testovány a vyhodnoceny. Výstupy z těchto experimentů jsou v kapitole 5.4.

Tab. 2: Tabulka se specifikacemi pro přípravu koncentrační řady alginátových gelů

	Koncentrace alginátu v roztoku [hm. %]	Objem alginátu [ml]	Koncentrace roztoku $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [mol/dm^3]	Objem $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [ml]
Gel 7	1,5	15	2	5
Gel 8	1,5	15	0,8	5
Gel 9	1,5	15	0,6	5
Gel 10	1,5	15	0,4	5
Gel 11	1,5	15	0,2	5
Gel 12	1,5	15	0,1	5
Gel 13	1,5	15	0,067	5
Gel 14	1,5	15	0,05	5
Gel 15	1,5	15	0,02	5

4.4 Příprava polyakrylamidových gelů



Obr. 9: Fotka čistého polyakrylamidového gelu

Dalším krokem bylo vytvoření dalšího referenčního hydrogelu, a to polyakrylamidového gelu (Obr. 9). Nejprve bylo rozpuštěno 2,4 g akrylamidu ve 20 ml destilované vody. Poté bylo do roztoku přidáno 0,3 g peroxodisíranu draselného (KPS). Peroxodisíran draselný působí jako fotoiniciátor polymerizační reakce akrylamidu. Následně bylo v roztoku rozpuštěno 0,03 g N, N' – methylenbisakrylamidu (MBA), ten slouží jako síťovací činidlo akrylamidu. Až byly všechny komponenty důkladně promíchány (laboratorní teplota, 150 rpm, 10 min), a rozpuštěný roztok ponechán 3 minuty v ultrazvuku (lab. teplota) pro odvzdušnění. Po vytažení z ultrazvuku bylo přidáno 6 μ l N, N, N', N' – tetramethyl-ethlendiaminu (TEMED), ten se přidává jako iniciátor 3D strukturní sítě. Poté byl lehce promíchán (ručně, pomalý krouživý pohyb kádinkou, aby vzduch opět nebyl začleněn do roztoku) a ponechán k síťování (20 min). Shrnutí navážek je v Tab. 3 .

Tab. 3: Tabulka se specifikacemi pro přípravu polyakrylamidového gelu

	Objem vody [ml]	Hmotnost Akrylamidu [g]	Hmotnost Peroxodisíranu draselného [g]	Hmotnost MBA [g]	Množství TEMEDu [% navážky akrylamidu]
Gel 16	20	2,4	0,3	0,03	0,0025

4.5 Příprava hybridních gelů

Celá příprava hybridních gelů je inspirována článkem [25], ze které vychází jednotlivé navážky pro jednotlivé komponenty. Prášky akrylamidu a alginátu sodného byly rozpuštěny v 15 ml destilované vody. Poté bylo do tohoto roztoku přidáno 0,3 g peroxodisíranu draselného (KPS). Následně bylo v tomto roztoku rozpuštěno 0,03 g N, N' – methylenbisakrylamidu (MBA). Až byly všechny komponenty důkladně promíchány a rozpuštěný roztok ponechán 3 minuty v ultrazvuku pro odvzdušnění. Po vytažení z ultrazvuku bylo přidáno 6 μ l

N, N, N', N' – tetramethyl-ethlendiaminu a lehce promíchán (opět ručně). Složky KPS, MBA i TEMED se přidávají ze stejného důvodu jako v kapitole 4.4. Poté bylo přidáno 5 ml roztoku $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nebo $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ o koncentracích dle Tab. 4 a Tab. 5. Roztok byl opět opatrně (ručně) promíchán a ponechán hodinu v 50 °C pod UV lampou na síťování. Pod UV lampou se hybridní hydrogely ponechávaly, aby bylo zajištěno, že veškerý akrylamid bude polymerizován (bylo by možné prokázat pomocí kapalinové chromatografie [27]).

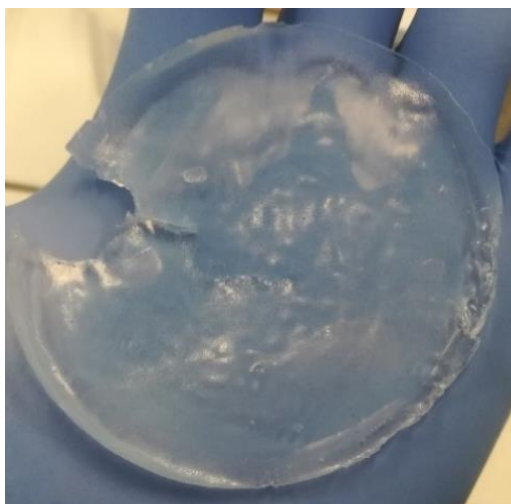


Obr. 10: Fotka hybridního hydrogelu vytvořeného pomocí $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (vlevo) hybridního hydrogelu vytvořeného pomocí $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (vpravo)

Tab. 4: Tabulka se specifikacemi přípravy prvních hybridních gelů

	Objem vody [ml]	Hmotnost Akrylamidu [g]	Hmotnost alginátu sodného [g]	Hmotnost Peroxodisíranu draselného [g]	Hmotnost MBA [g]	Množství TEMEDu [% navážky akrylamidu]	Objem 1 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [ml]	Objem 1 M $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [ml]
Gel 17	15,0	2,4	0,4	0,3	0,03	0,0025	5	-
Gel 18	15,0	2,4	0,4	0,3	0,03	0,0025	-	5

Hybridní hydrogely byly vytvořeny ve dvou fázích. V první fázi (Tab. 4) (Obr. 10) došlo k nehomogennímu síťování, tyto gely jsou komentovány v kapitole 5.3. V druhé fázi (Tab. 5) (Obr. 11), kdy už bylo optimalizováno síťovací činidlo alginátu sodného, byly vytvořeny homogenní hybridní hydrogely (5.5).



Obr. 11: Fotka homogenního hybridního hydrogelu

Tab. 5: Tabulka se specifikacemi po přípravu hybridních gelů

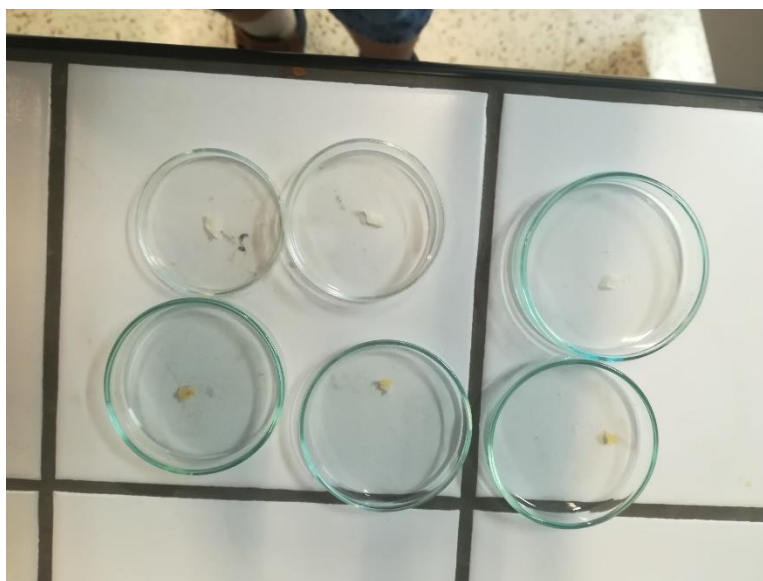
	Objem vody [ml]	Hmotnost Akrylamidu [g]	Hmotnost alginátu sodného	Hmotnost Peroxodisíranu draselného [g]	Hmotnost MBA [g]	Množství TEMEDu [% navážky akrylamidu]	Objem 0,02 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [ml]
Gel 19	15	2,4	0,4	0,3	0,03	0,0025	5
Gel 20	15	2,4	0,3	0,3	0,03	0,0025	5

4.6 Oscilační testy

Stěžejní bod experimentální části v předložené bakalářské práci bylo studium viskoelastických vlastností hybridních hydrogelů. Byly prováděny oscilační testy na reometru HR-2 (TA-Instruments) s ocelovým senzorem o průměru 25 mm o konfiguraci deska/deska. První viskoelastický test, který byl proveden, byl amplitudový test při konstantní frekvenci 1 Hz, rozsah amplitudy deformace 0,01–1000 %, normálová síla při stlačování vzorku byla automaticky udržována pod hraniční hodnotou 8 N, teplota 25 °C. Z tohoto testu byla vybrána hodnota amplitudové deformace, která se musí nacházet v lineární viskoelastické oblasti (oblast konstantních hodnot G' , G''). Pro další testy byla vybrána amplituda deformace 1 %. Viskoelastické vlastnosti všech typů hydrogelů byly stanovovány oscilačními testy při konstantní amplitudě deformace 1 % a měnící se frekvenci oscilací. Oscilační test měl následující parametry: rozsah frekvence 0,005–100 Hz, amplituda deformace 1 %, maximální hodnota normálové síly 8 N při stlačování, teplota 25 °C. Před zahájením samotného testu byl však ještě proveden relaxační krok, kdy vzorek po stlačení na odpovídající vzdálenost senzoru od desky (1 mm) relaxuje. Relaxační krok byl nastaven na 120 s při nichž gel relaxoval a zahřál se na nastavených 25 °C.

4.7 Sušení a botnání

V další fázi experimentální části bylo zkoumáno sušení a botnání hybridních gelů. Gely připravené podle předchozích postupů (4.3, 4.4, 4.5), a bylo naváženo 0,87 g gelů. Ty byly přemístěny na Petriho miskách do sušárny. Vzorky byly ponechány v sušárně 24 hodin. To byla dostatečná doba pro vysušení, protože tomuto experimentu předcházely 3 experimenty, kdy byly gely sušeny 1 den, 3 dny a 5 dní a všechny vykazovaly stejné vlastnosti. Sušárna byla nastavena na 55 °C, jelikož u předchozích testů došlo za vyšší teploty k degradaci alginátu uvnitř hybridního gelu. Z těchto předpokladů bylo usouzeno že 1 den při teplotě 55 °C bude optimální na vysušení 0,87 g navážky gelů. Vzniklé xerogely byly zváženy a z rozdílu hmotností před započítím sušení a po vysušení bylo určeno procentuální zastoupení pevného podílu v hydrogelu.



Obr. 12: Fotka 3 vzorků sušen hybridního gelu (nahore) a alginátového gelu (dole)

Pro proces botnání byly vzorky stejné vzorky přeneseny do připravených zvážených vialek. Do každé vialky bylo přidáno 10 g vody a byla zazátkována a umístěna do exsikátoru s vodou. Gely byly po 24 hodinách odstraněny a byl zvážen úbytek vody ve vialkách. Na fotkách můžeme vidět nabotnané polyakrylamidové a alginátové hydrogely (Obr. 13).

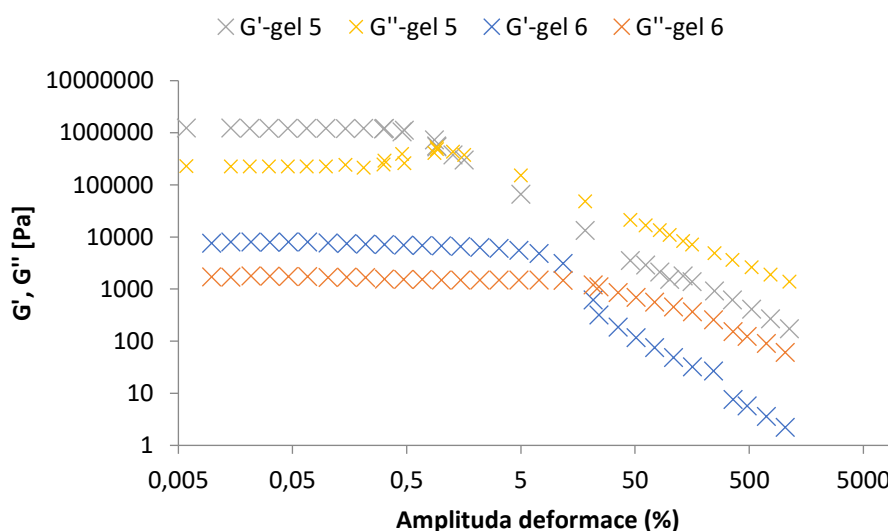


Obr. 13: Fotka 3 nabotnaných vzorků polyakrylamidového gelu (vlevo) a alginátového gelu (vpravo)

5 Výsledky a diskuze

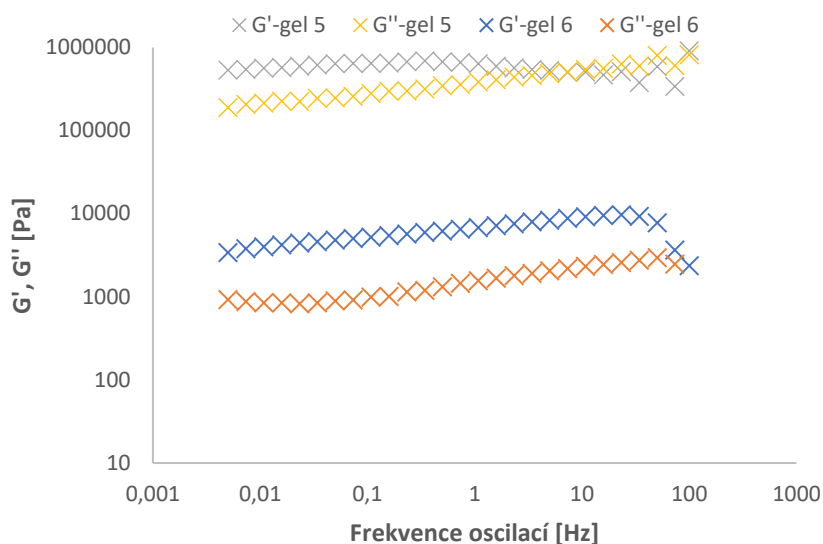
5.1 Porovnání síťovacích činidel alginátu

Aby byla možná tvorba hybridního gelu bylo potřeba nejdříve určit, jakým způsobem budeme vytvářet alginátovou část hydrogelu. Bylo vytvořeno 6 gelů, jednotlivé komponenty jsou zapsány v kapitole 4.3 Tab. 1. Všechny tyto gely byly podrobeny oscilačním testům na reometru dle konfigurace v kapitole 4.6. Pro porovnání jsou zobrazeny pouze gely s označením 5 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) a 6 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Ostatní gely byly vytvořeny pro ověření, zda zvýšení objemu koncentrovaného síťovacího činidla bude ovlivňovat viskoelastické vlastnosti.



Obr. 14: Oscilační test: Amplitudová závislost elastického a viskózního modulu pro gely 5 a 6

Dle instrukcí v kapitole 4.6, bylo nutné vytvořit výše uvedený graf (Obr. 14) pro zjištění lineární viskoelastické oblasti jednotlivých gelů. Z grafu (Obr. 14) lze vyčíst vyšší hodnoty paměťových a ztrátových modulů hydrogelů, které byly vytvořeny pomocí síťovacího činidla $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. To potvrzuje vyšší mechanickou tuhost hydrogelů síťovaných za pomoci $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Vytvořený alginátový gel síťovaný pomocí $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nebyl homogenní ani pevný, pouze vytvářel shluky okolo suspendovaných pevných částic Ca^{2+} , které neměly tendenci utvářet větší pevnější strukturu. Tento hydrogel vykazoval větší oblast lineární odezvy viskoelastických modulů na amplitudu deformace. Tato oblast byla až 10x větší. Z tohoto můžeme usuzovat, že zvolením správného protiontu můžeme ovlivnit lineární oblast viskoelasticity. Zde $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gel vykazuje velmi podobné, vlastnosti jako níže uvedený gel č. 15 (alginátový gel síťovaný 0,02 $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), který byl později vybrán pro tvorbu hybridních gelů. $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gel však tvoří nehomogenní hybridní gel, čímž bylo od jeho dalšího použití upuštěno.

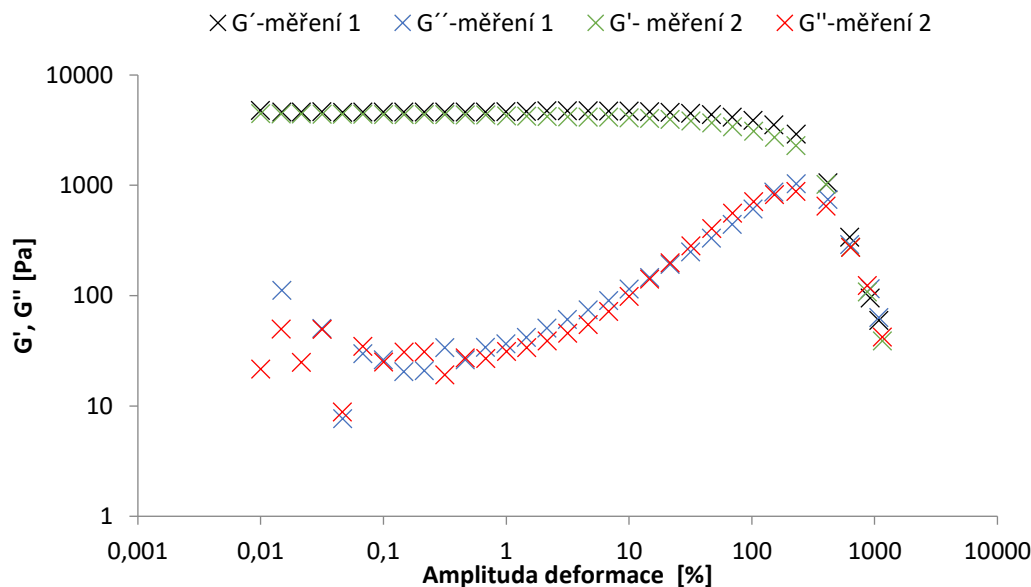


Obr. 15: Oscilační test: Frekvenční závislost elastického a viskózního modulu pro gely 5 a 6

Z grafu (Obr. 15) vyplývá, že hydrogely tvořené síťovacím činidlem $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mají vyšší oba viskoelastické moduly v závislosti na frekvenci oscilací, než hydrogely vytvořené za pomoci síťovacího činidla $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Výběrem vhodného protiontu tedy můžeme ovlivnit mechanickou pevnost gelu, protože shluky $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gelu nedokázaly vytvořit pevnou strukturu. Hydrogely tvořené $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mají při vyšších frekvencích ztrátový modul větší než elastický ($G'' > G'$), takže při vyšších frekvencích (větší námaze) převažují viskózní vlastnosti hydrogelu. Tato vlastnost se však neprojevila u alginátových gelů vytvořených později, proto má tento jev malou reprodukovatelnost. Na druhou stranu u hydrogelů tvořených síťovacím činidlem $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ při žádné frekvenci ztrátový modul nepřevyšuje paměťový. To je pravděpodobně způsobeno přítomností tuhých částí $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, které brání projevu viskózních vlastností.

5.2 Polyakrylamidový gel

Polyakrylamidový gel byl vytvořen podle postupu v kapitole 4.4. Gel byl již od pohledu velmi tuhý a křehký. To ukazuje fotka Obr. 9 v kapitole 4.4, kdy při vytažení z kádinky byl roztržen. Tento gel byl proměřen dvakrát na reometru podle instrukcí v kapitole 4.6. Jednotlivé navážky jsou v Tab. 3. kapitole 4.4.

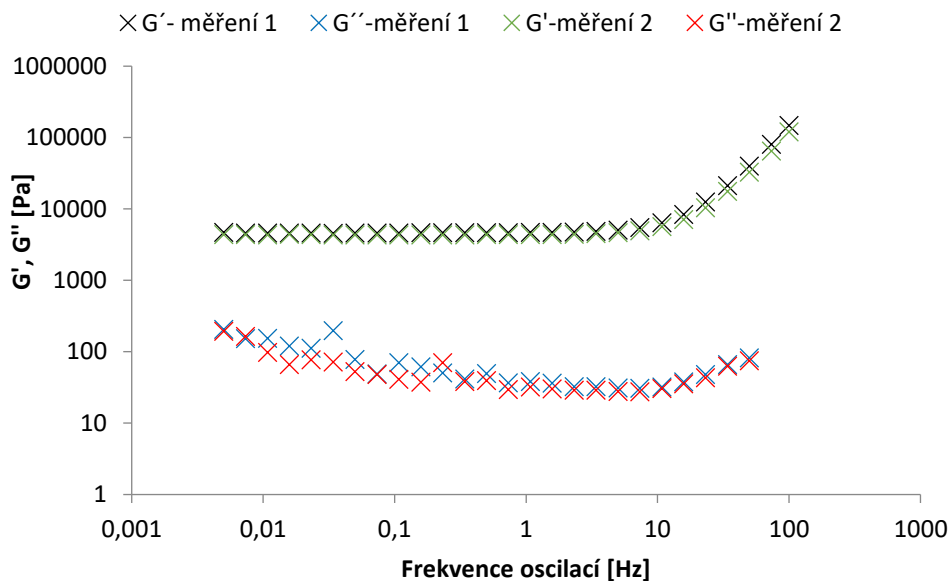


Obr. 16: Oscilační test: Amplitudová i závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření polyakrylamidového gelu

Z grafu závislosti viskoelastických modulů na amplitudě deformaci lze vidět, že polyakrylamidový gel má oblast lineární viskoelastickou oblast (LVO) až stokrát větší než samotný alginátový hydrogel. Tento hydrogel vykazuje v oblasti amplitudy deformace 10-100 % prudký vzrůst ztrátového modulu a poté při nevratné deformaci prudký pokles.

Hodnoty ztrátového modulu G'' popisují část deformační energie, která je ztracena během smyku. Před rozpadem však gel dosáhl bodu, kdy začal proudit, a to jen kvůli tomu, že několik individuálních svazků v síti prasklo, zatímco celý materiál ještě pevně drží. To znamená, že v celém vzorku dominuje paměťový modul nad modulem ztrátovým. V místě, kde začne ztrátový modul stoupat se nejprve začnou vyvíjet mikrotrhliny. Deformační energie je ztracena, protože rozbité, volně pohyblivé fragmenty můstků kolem mikrotrhlin, které již nejsou integrovány v síti, začínají vykazovat vnitřní tření a tím přeměňují deformační energii na třecí teplo. Jednotlivé mikrotrhliny dále rostou, nakonec vytvoří kontinuální makro trhlinu, která prochází celým vzorkem [16].

Tímto jevem je výrazně snížena elasticita tohoto polyakrylamidového gelu. To by teoreticky mohlo být způsobeno použitím příliš velkého množství TEMEDu při přípravě, protože mohlo být vytvořeno velké množství počátečních uzlů polymerizační reakce a gel tedy má kratší řetězce, jejichž síť je mnohem náchylnější k vzniku trhliny.



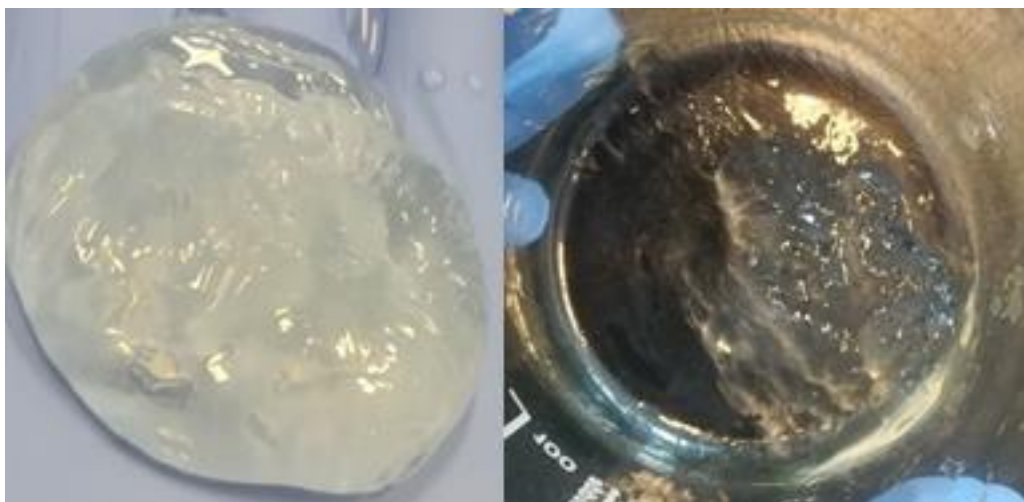
Obr. 17: Oscilační test: Frekvenční závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření polyakrylamidového gelu

Z grafu frekvenční závislosti (Obr. 17) lze vyčíst, že fyzikálně síťovaný polyakrylamidový gel vykazuje chování typické pro viskoelastická tělesa spíše elastického charakteru (solid-like) s hodnotou elastického modulu až o dva řády vyšší ve srovnání s modulem viskózním, což je typickým chováním pro gelové formy. Paměťový modul má konstantní charakter ve vysokých hodnotách G' , což vykazuje o vysokém stupni polymerizace této fyzikální sítě. Poté při překročení 10 Hz dojde u paměťového modulu k prudkému vzrůstu. Tento vzrůst znamená deformaci systému. Ztrátový modul zde vykazuje klesající charakter, v oblasti frekvence 0,01-10 Hz, to je spojeno s nižší disipací energie a tím i menší schopností se zotavit do výchozího stavu. Obě měření mají téměř totožné výsledky, což svědčí o dobré reprodukovatelnosti

5.3 První hybridní gely

První hybridní hydrogely byly vytvořeny dle postupu v kapitole 4.5, avšak byly použity síťovací činidla o koncentraci 1 mol/dm^3 . Gely měly dle optického zhodnocení lepší mechanické vlastnosti než původní referenční hydrogely (čistý alginátový nebo polyakrylamidový gel). Oproti čistému polyakrylamidovému gelu se neroztrhly, když byly vytáhnuty z kádinky a byly mnohokrát pevnější než alginátové gely. Avšak z důvodu nehomogenity, která byla od pohledu zjevná (Obr. 10, kap. 4.5), nebyly ani proměřeny na reometru. Nehomogenita byla způsobena různou rychlostí síťování a specifíčností chemického síťování Ca^{2+} alginátu. Alginátový hydrogel měl téměř okamžitě vytvořen svou chemickou síť, která byla velmi nehomogenní, a kolem této sítě byla teprve vytvořena fyzikální síť tvořená polyakrylamidovým gelem. To můžeme pozorovat na Obr. 10 v kapitole 4.5 kde dříve popisovaný jev lze dobře vidět. Problém byl hlavně s gelem tvořeným $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ jako síťovacím činidlem pro alginát, protože jeho síť je z makroskopického hlediska velmi náhodná. Při tvorbě, po přidání síťovacího činidla a ručním promíchání je alginát síťován rychleji, než je roztok $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ rovnoměrně rozprostřen, proto vzniká nerovnoměrně rozdělená síť alginátu. Tato problematika přípravy je diskutována v další kapitole.

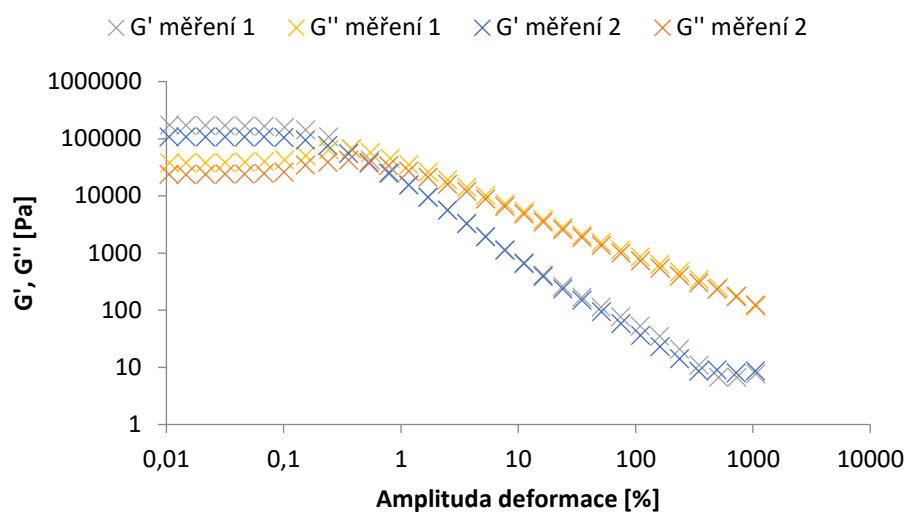
5.4 Kalibrační řada alginát : $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$



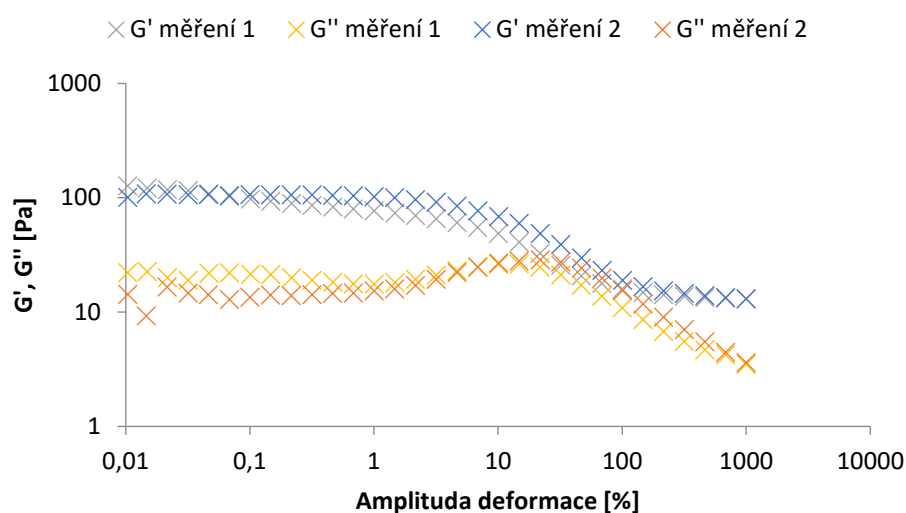
Obr. 18: Fotka alginátových hydrogelů síťovaných dihydrátem chloridu vápenatého o koncentracích 1 mol/dm^3 (vlevo), $0,02 \text{ mol/dm}^3$ (vpravo)

V minulých kapitolách 5.1, 5.3 se vyskytl problém ve vytvoření homogenního hydrogelu. V následujících odstavcích je tato problematika řešena pomocí vytvoření koncentrační řady alginátových gelů, dokud nebyl vytvořen homogennější gel, který by se rovnoměrně rozprostřel při tvorbě hybridního gelu. Toho bylo dosaženo při koncentraci $0,02 \text{ mol/dm}^3$ $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Všechny hydrogely byly vytvořeny dle postupu v kapitole 4.3 pomocí různých koncentrací síťovacího činidla (kap. 4.3 Tab. 2). Při přípravě hydrogelů byla použita koncentrační řada v rozmezí od $0,8 \text{ mol/dm}^3$ po $0,02 \text{ mol/dm}^3$. Hydrogel č. 7 o koncentraci síťovacího činidla 2 mol/dm^3 byl vytvořen pouze jako extrém, jestli nebude vykazovat jiné chování. Zmiňovaný hydrogel č. 7 nevykazoval jiné vlastnosti než ostatní hydrogely, proto mohl být použit pro srovnání níže. Všechny hydrogely byly proměřeny pomocí reometru podle instrukcí v 4.6 a naměřená data byla vynesena do grafů. Pro demonstraci jsou níže grafy pouze gelu 7 a gelu 15, protože většina vykazovala podobné vlastnosti. Zbylé grafy měření jsou uvedeny v přílohách.

Amplitudové závislosti:



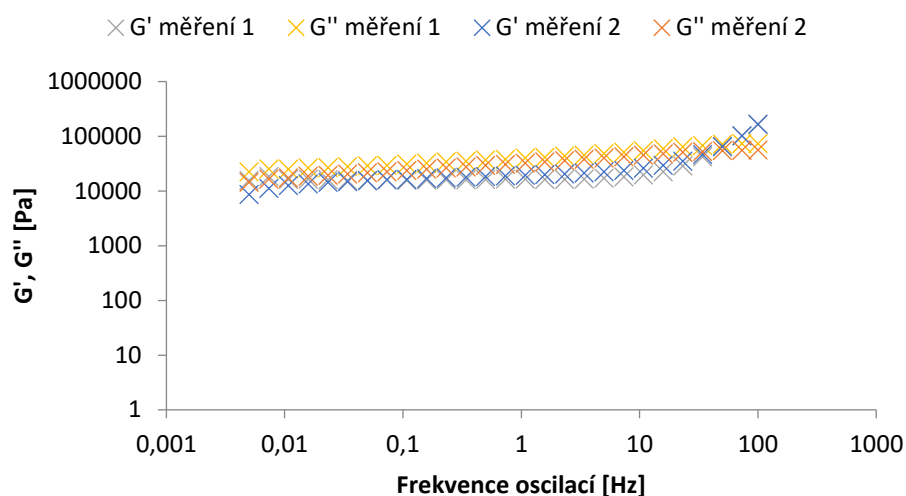
Obr. 19: Oscilační test: Amplitudová závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 7



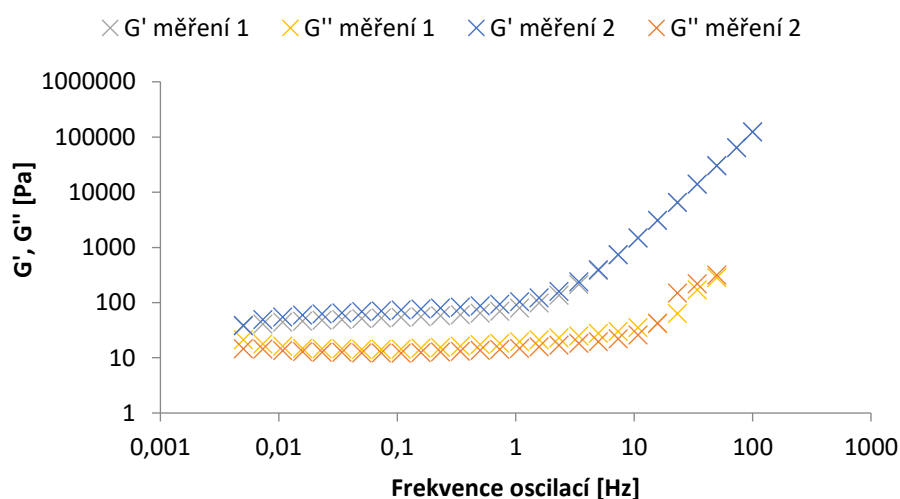
Obr. 20: Oscilační test: Amplitudová závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 15

Amplitudové testy ukázaly, že gel č. 15 má až 1000x nižší modul ztrátový i modul paměťový. Na druhou stranu ale tento amplitudový test prokázal že gel má až 10krát větší lineární viskoelastickou oblast (LVO), což bylo opět způsobeno rigidnější strukturou, kterou je těžší rozrušit. To ale je pro hybridní gel ideální. Pro tvorbu dalších hybridních gelů byl tedy vybrán hydrogel síťovaný 0,02 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ z důvodů uvedených výše.

Frekvenční závislosti:



Obr. 21: Oscilační test: Frekvenční závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 7



Obr. 22: Oscilační test: Frekvenční závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 15

Frekvenční charakteristiky ukázaly, že paměťový modul gelu č. 7 je až 1000 větší než gelu č. 15. Gel č. 7 tedy vykazuje mnohem větší mechanickou odolnost. Lze pozorovat strmý nárůst paměťového modulu od hodnoty frekvence oscilací přibližně 10 Hz (gel č. 7). U gelu č. 15 začíná toto strmé stoupání již u hodnoty frekvence 1 Hz. Z tohoto se dá vyvodit, že síť je rigidnější a méně zapletená, protože k této deformaci dochází při 10x menším zatížení. Dále lze u gelu 7 vypořovat, že hodnoty viskózního modulu jsou po většinu měření (0,01-80 Hz) vyšší než hodnoty elastického modulu. Gel tedy vykazuje po většinu měření viskóznější charakter. Naproti tomu gel č. 15 zachovává solid-like vlastnosti po celou dobu měření.

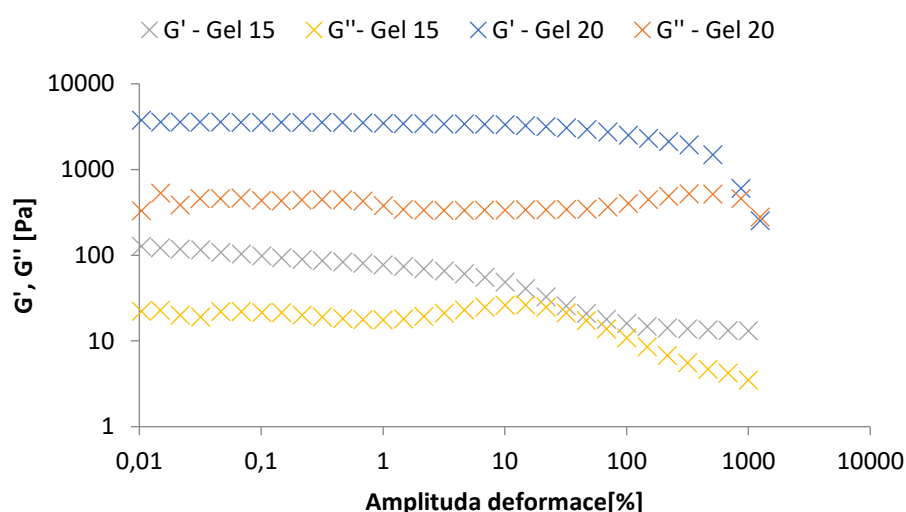
5.5 Hybridní gely

Hybridní gely byly vytvořeny podle postupu v kapitole 4.5. Při přípravě těchto hybridních hydrogelů byl použit 0,02 M roztok $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ jako síťovací činidlo pro alginát, které

fungovalo dle předpokladů a výsledný gel byl homogennější než gely č. 17 (hybridní gel síťovaný 1 M $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) a č. 18 (hybridní gel síťovaný 1 M $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) a po optické zkoušce se zdálo, že má lepší vlastnosti než původní alginátový nebo polyakrylamidový gel. Pro demonstraci byl vybrán gel číslo 20, protože rozpuštěním 0,3 g alginátu v 20 ml odpovídá 1,5 hm. % alginátu, který byl použit pro koncentrační řadu v kapitole 5.4. Gel 19 byl vytvořen pro porovnání, jestli má stejné vlastnosti což se potvrdilo. Grafy gelu č. 19 jsou v přílohách.

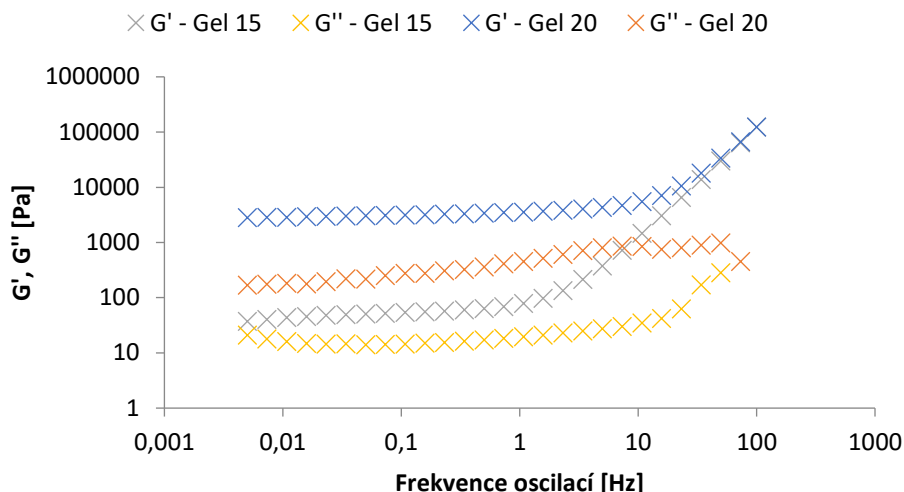
5.5.1 Alginátový a hybridní gel

K vytvoření následujících grafů byla využita data z měření hybridního gelu (gel 20), protože koncentračně odpovídá alginátové kalibrační řadě z kapitoly 5.4. Jako referenční alginátový gel byl vybrán gel č. 15, protože to byl gel o koncentraci síťovacího činidla, jež byla použita pro vytvoření hybridního gelu. Každý gel byl 2 x proměřen na reometru, avšak z důvodů přehlednosti je v grafech použito pouze 1 měření každého gel



Obr. 23: Oscilační test: Amplitudová závislost viskózního a elastického modulu pro gel 15 (alginátový gel) a gel 20 (hybridní gel)

Z porovnání amplitudových charakteristik hybridního a alginátového gelu opět jasně vyplývá vyšší pevnost hybridního gelu oproti čistému alginátovému gelu. Navíc byl zjištěn větší rozsah LVO. Kdy k nezvratné deformaci hybridního gelu dochází v oblasti 500 % amplitudy deformace, na rozdíl od gelu č. 15 u kterého dochází k deformaci již v oblasti 10 % amplitudy deformace. Obě tyto vlastnosti byly předpokládány, jelikož mechanické vlastnosti alginátové složky struktury byly sníženy v důsledku snížení koncentrace síťovacího činidla.

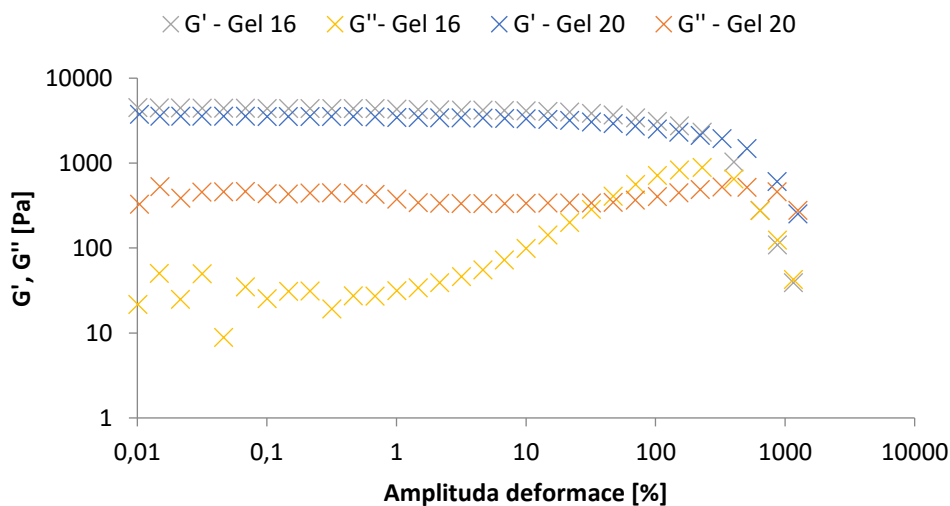


Obr. 24: Oscilační test: Frekvenční závislost viskózního a elastického modulu pro gel 15 (alginátový gel) a gel 20 (hybridní gel)

Z porovnání frekvenčních charakteristik hybridního a alginátového gelu jasně, vyplývá že čistý alginátový gel má oproti hybridnímu gelu nižší oba moduly pružnosti. Tímto bylo potvrzeno že hybridní gel má vyšší pevnost než samotný referenční alginátový gel. Dále ke strmému stoupání dochází 10x později, což také vypovídá a vylepšení mechanických vlastností.

5.5.2 Polyakrylamidový a hybridní gel

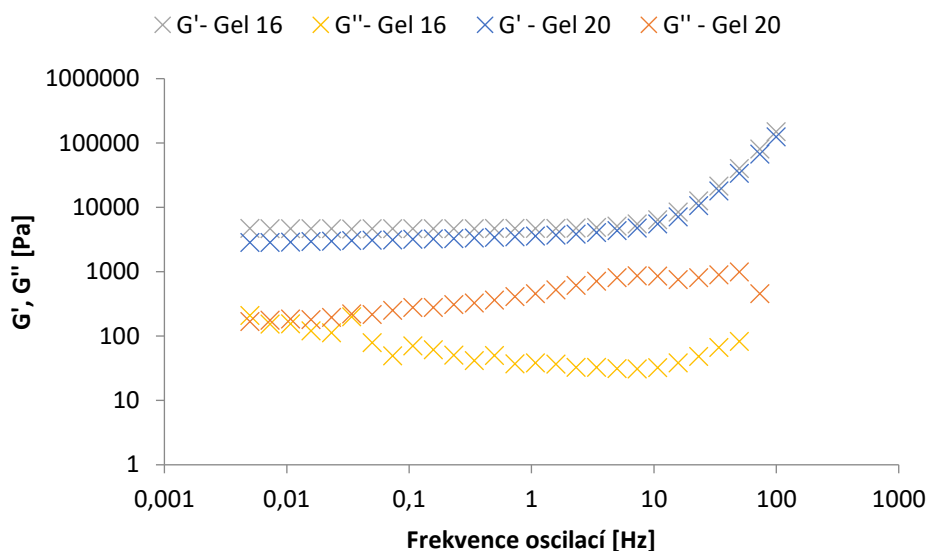
K vytvoření následujících grafů byla využita data z měření hybridního gelu (gel 20) a data z měření polyakrylamidového gelu (gel 16). Pro přehlednost je opět použito pouze 1 měření.



Obr. 25: Oscilační test: Amplitudová závislost viskózního a elastického modulu pro gel 16 (polyakrylamidovým gel) a gel 20 (hybridní gel)

Z Amplitudové charakteristiky vyplývá že modul elasticity je u akrylamidového gelu vyšší než u gelu hybridního. Avšak jeho elasticita je značně snížena v důsledku jevu popsaného v kapitole 5.2, kdy v oblasti 1-1000 % amplitudy deformace dochází k prudkému nárůstu a rapidnímu poklesu ztrátového modulu, což vede ke vzniku trhliny, jejímž zapříčiněním

systém zaniká. V hybridním gelu tedy nepřevládá tak moc elastický modul a netvoří se v něm mikrotrhliny, které vedou k rozpadu gelu, a je tedy méně křehký. Dále byl u gelu zjištěn větší rozsah LVO. To je pozitivní, protože i když elastický modul je o trochu menší, zvýšil se rozsah, ze kterého je gel ještě návratný do původního stavu. Tímto je tedy potvrzena vyšší roztažnost a elasticita hybridního gelu oproti referenčnímu polyakrylamidovému gelu, zatímco je zachována jeho vysoká tuhost.



Obr. 26: Oscilační test: Frekvenční závislost viskózního a elastického modulu pro gel 16 (polyakrylamidovým gel) a gel 20 (hybridní gel)

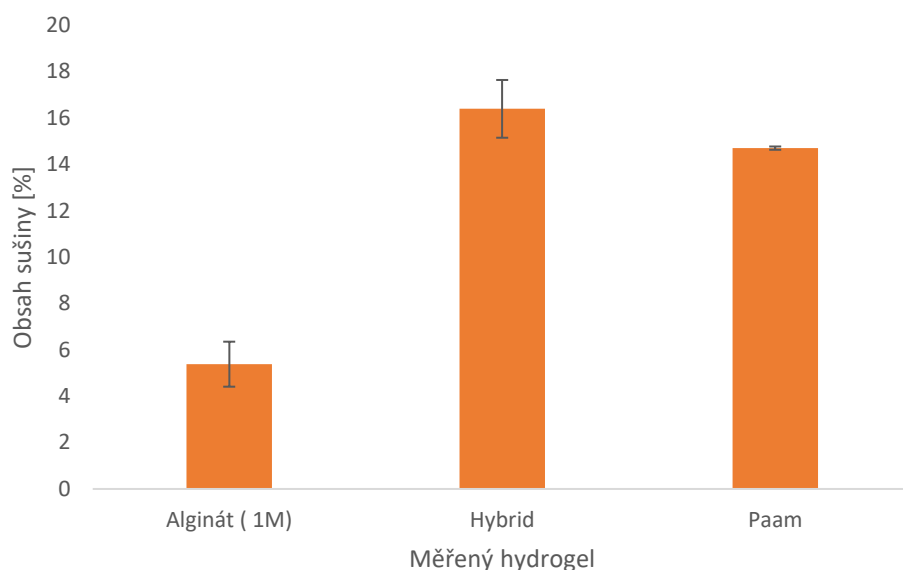
Z frekvenční charakteristiky vyplývá, že čistý akrylamidový gel má při nižších frekvencích vyšší oba moduly. Při zvyšování frekvence se však začne elastický modul hybridního přibližovat akrylamidovému a strmé stoupání, což značí, že deformace začíná téměř ve stejném bodě. To naznačuje že mechanické vlastnosti hybridního gelu jsou z velké části převzaty z akrylamidového gelu a jeho husté fyzikální sítě. Ztrátový modul hybridního gelu je již přibližně od hodnoty 0,1 Hz vyšší než modul akrylamidového gelu. To naznačuje, že hybridní gel při vyšší působící síle efektivněji disipuje energii a materiál tak lépe odolává působící síle.

5.6 Sušení a botnání

Tento oddíl experimentální části byl navržen a proveden v očekávání, zda hybridní síť ovlivňuje i jiné fundamentální vlastnosti hybridního gelu, jako například obsah sušiny nebo botnací charakteristiky hybridních gelů.

Sušení

Experimenty spojené se zjišťováním obsahu sušiny byly provedeny u všech typů připravených hydrogelů. Zjišťování pevného podílu ve struktuře hydrogelu bylo provedeno vždy třikrát u každého hydrogelu a výsledné hodnoty byly zprůměrovány.

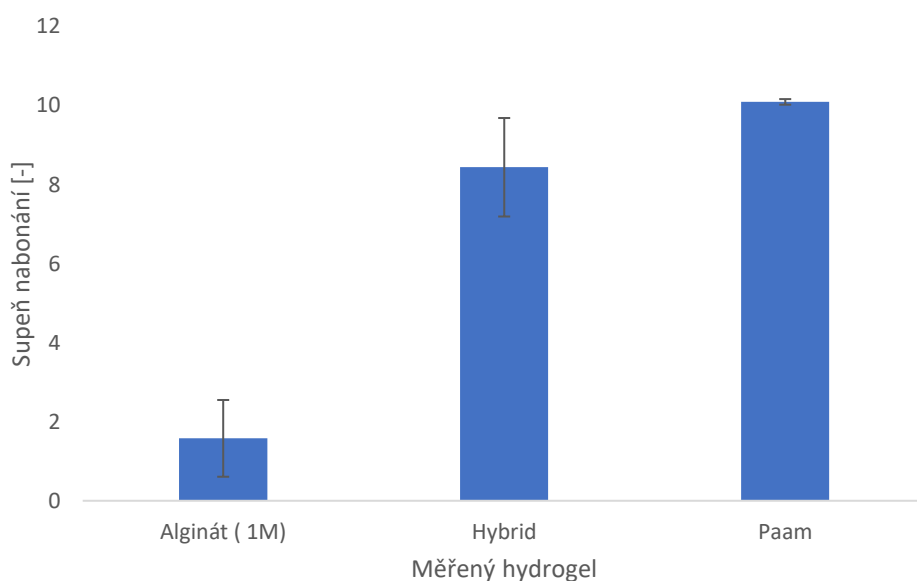


Obr. 27: Graf procentuálního množství sušiny v jednotlivých gelech

Z grafu sušení (Obr. 27) lze vidět, že hybridní gel má největší obsah sušiny. To je logické, neboť hybridní gel byl vytvořen z kombinací materiálů a navážek ostatních 2 gelů. Z tohoto měření dále můžeme usuzovat, že čistý alginátový má ve své struktuře nejvíce vody a hybridní gel jí má nejméně, protože na stejnou navážku bylo odpařeno nejvíce vody. Opakovatelnost měření polyakrylamidového gelu je výjimečná. Alginátový i hybridní gel je zatížen chybou, ta je u hybridního gelu pravděpodobně způsobena obsahem alginátu v jeho struktuře. Chybovost měření alginátového gelu je pravděpodobně způsobena velkým objemem vody ve struktuře, který když byl odpařen, došlo u alginátové sušiny k poklesu hmotnosti téměř k neměřitelným hodnotám.

Botnání

Při procesu botnání jde nejčastěji o pohlcování nízkomolekulárního rozpouštědla xerogelem, který při tom zvětšuje svou hmotnost i objem za vzniku lyogelu.



Obr. 28: Graf stupně nabobtnání jednotlivých gelů

Zjišťování stupně nabotnění bylo provedeno vždy třikrát u každého hydrogelu a výsledné hodnoty byly zprůměrovány. Z naměřených hodnot byly vypočítány jednotlivé stupně nabotnění u všech sad vzorků pomocí modifikované Rovnice (1). Modifikace spočívala v nahrazení ρ a ΔV , jež vyjadřovaly úbytek vody ve vialce, za Δm . Tato modifikace byla možná, jelikož úbytek vody ve vialce byl přímo vážen na analytických vahách. M_0 představuje hmotnost xerogelu. Z grafu botnění (Obr. 28) je vidět, že nejvíce nabotnal polyakrylamidový gel, jako druhý hybridní gel, a nejhůře botnal alginátový gel. To je viditelné již v kapitole 4.7 na Obr. 13, kdy alginátový gel měl sotva viditelnou změnu před a po nabotnění. Omezené botnění hybridního gelu je pravděpodobně způsobeno právě přítomností alginátu sodného, který zpomaluje nebo úplně zastavuje botnění hybridního hydrogelu. Opakovatelnost měření akrylamidu je opět velmi dobrá, na druhou stranu alginátový gel je zatížen velkou chybou, která mohla být způsobena jeho omezeným botněním. Jelikož hybridní gel obsahuje alginát, je také zatížen chybovostí. Na základě předešlých experimentů mohu konstatovat, že zavedením chemicko-fyzikální hybridní sítě můžeme ovlivnit botnací hybridního charakteristiku gelu.

6 Závěr

Předložená bakalářská práce byla zaměřena na proces optimalizace přípravy hybridního chemicko-fyzikálně síťovaného hydrogelu a jeho následné charakterizace pomocí vhodných metod. Hlavním cílem bylo ověřit, zda využití této hybridní struktury přispěje k ovlivnění vlastností finálních hydrogelových materiálů. Zda byly tyto vlastnosti ovlivněny bylo zjišťováno pomocí sušících a botnacích testů, a dále na reometru pomocí viskoelastických testů.

V experimentální části byly testovány síťovací činidla pro alginátový gel, jak jednotlivé typy činidel, a jejich koncentrace ovlivňují výsledný gel. Bylo zjištěno, že záměnou protiontu u síťovacích činidel vskutku můžeme ovlivnit mechanické vlastnosti alginátových gelů, ale při tvorbě hybridního gelu není možné vytvořit homogenní strukturu. Při optimalizaci této přípravy došlo k odhalení, že díky snížení koncentrace síťovacího činidla $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, lze vytvořit homogenní hybridní gel, který byl do té doby nemožné vytvořit.

Motivací bylo zjistit, jestli lze ovlivnit mechanické vlastnosti gelu vytvořením hybridní gelové soustavy a jestli tyto změny budou prokazatelné při reologickém měření. To bylo prokázáno v kapitole 5.5, kde oproti alginátovému hydrogelu mají hybridní gely zvýšené oba viskoelastické moduly, což svědčí o jejich vyšší mechanické pevnosti. Oproti akrylamidovému gelu má hybridní gel nižší elastický modul, avšak nemá sklony vytvářet mikrotrhliny, které vedou k dřívějšímu zničení systému. Navíc oproti akrylamidovému gelu má hybridní hydrogel větší rozsah lineární viskoelastické oblasti, díky které gel dokáže odolat větší deformační síle a stále se vrátit do původního stavu. Dalšími parametry, které byly pro hybridní hydrogely stanovovány, byly sušící a botnací charakteristiky. Sušící charakteristiky ukázaly, že hybridní hydrogely mají největší obsah sušiny ze všech diskutovaných gelů. Botnací charakteristiky ukázaly, že z důvodu obsahu omezeně botnajícího alginátu ve své struktuře, má hybridní hydrogel nižší stupeň nabotnění než referenční polyakrylamidový gel.

Závěrem mohu konstatovat, že studium hybridních hydrogelů má v sobě obrovský potenciál, který stojí za to dále zkoumat. Díky kombinaci fyzikálního a chemického způsobu síťování hydrogelu lze cíleně měnit mechanické vlastnosti připravovaných hydrogelů, což je z aplikačního hlediska velká přednost. Tímto způsobem lze tedy připravit materiál, který díky přítomnosti fyzikální a chemické sítě bude spojovat dohromady výhody obou typů základních hydrogelů.

7 Seznam použité literatury

- [1] POUCHLÝ, Julius. Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-674-6.
- [2] KLOUDA, Pavel. Fyzikální chemie. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2002. ISBN 80-863-6906-4.
- [3] NOVÁK, Josef. Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.
- [4] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠÍŠKOVÁ. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Vyd. 4. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002. ISBN 80-7080-475-0.
- [5] BRUMMER, Rüdiger. *Rheology essentials of cosmetic and food emulsions*. New York: Springer, c2006. Springer laboratory. ISBN 35-402-5553-2.
- [6] NAKAJIMA, Tasuku a Jian Ping GONG. Double-Network Hydrogels: Soft and Tough IPN. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2021, 2013-3-24, , 1-6. DOI: 10.1007/978-3-642-36199-9_67-1. ISBN 978-3-642-36199-9.
- [7] HAQUE, Md. Anamul, Takayuki KUROKAWA a Jian Ping GONG. Super tough double network hydrogels and their application as biomaterials. Polymer. 2012, 53(9), 1805-1822. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.03.013.
- [8] PubChem [online]. 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD, 20894 USA: National Center for Biotechnology Information [cit. 2019-03-10].
- [9] Acrylamide in food products: Identification, formation and analytical methodology. ERIKSSON, Sune. Acrylamide in food products: Identification, formation and analytical methodology. SE-106 91 Stockholm: Stockholms universitet, 2005. ISBN 91-7155-137-9.
- [10] ASANO, Yasuhisa, Takamune YASUDA, Yoshiki TANI a Hideaki YAMADA. A New Enzymatic Method of Acrylamide Production. Agricultural and Biological Chemistry. 2014, 46(5), 1183-1189. DOI: 10.1080/00021369.1982.10865240.
- [11] MENDEL, F. Chemistry, Biochemistry, and Safety of Acrylamide. A Review. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, roč.51, č.16, s. 4512.
- [12] XIONG, Boya, Rebeca Dettam LOSS, Derrick SHIELDS, Taylor PAWLIK, Richard HOCHREITER, Andrew L ZYDNEY a Manish KUMAR. Polyacrylamide degradation and its implications in environmental systems. Npj Clean Water. 2018, 1(1). DOI: 10.1038/s41545-018-0016-8.
- [13] Rezende, Rodrigo Alvarenga, Paulo J. S. Bártolo, Adélio Mendes and Rubens Maciel Filho. "Experimental Characterisation of the Alginate Gelation Process for Rapid Prototyping." (2007).

- [14] PHILLIPS, G. O. a P. A. WILLIAMS. Handbook of Hydrocolloids (2nd Edition). 2nd ed. S.l.: Woodhead Publishing, 2009. ISBN 978-184-5694-142.
- [15] Alginate. *Water structure and science* [online]. London: London South Ban University, 2000 [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/alginate.html>
- [16] PAQUES, Jerome P., Erik VAN DER LINDEN, Cees J.M. VAN RIJN a Leonard M.C. SAGIS. Preparation methods of alginate nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014, **209**, 163-171. DOI: 10.1016/j.cis.2014.03.009.
- [17] PIRKL, Slavomír. *Reologie a reometrie kapalin*. Ústav aplikované fyziky a matematiky. Univerzita Pardubice. [online]. [cit. 2016-03-30].
- [18] CHRISTOPHER W. MACOSKO. Rheology: principles, measurements, and applications. 11. print. New York: Wiley-VCH, 1994. ISBN 978-047-1185-758.
- [19] MEZGER, Thomas. Applied rheology: with Joe Flow on rheology road. 5st edition. Graz: Anton Paar, 2015. ISBN 39-504-0160-1.
- [20] CHEN, Qiang, Hong CHEN, Lin ZHU a Jie ZHENG. Fundamentals of double network hydrogels. *Journal of Materials Chemistry B*. 2015, 3(18), 3654-3676. DOI: 10.1039/C5TB00123D.
- [21] MUELLER, Anja, Benoit GUIEYSSE a Abhijit SARKAR, ed. New Membranes and Advanced Materials for Wastewater Treatment. 2010-02-26. DOI: 10.1021/bk-2009-1022.
- [22] NI, Boli, Mingzhu LIU, Shaoyu LÜ, Lihua XIE a Yanfang WANG. Environmentally Friendly Slow-Release Nitrogen Fertilizer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2011, 59(18), 10169-10175. DOI: 10.1021/jf202131z.
- [23] SPALDING, Brian P., Scott C. BROOKS a David B. WATSON. Hydrogel-Encapsulated Soil: A Tool to Measure Contaminant Attenuation In Situ. 2010, 44(8), 3047-3051. DOI: 10.1021/es903983f.
- [24] GONG, J.P., Y. KATSUYAMA, T. KUROKAWA a Y. OSADA. Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength. *Advanced Materials*. 2015, 15(14), 1155-1158. DOI: 10.1002/adma.200304907.
- [25] SUN, Jeong-Yun, Xuanhe ZHAO, Widusha R. K. ILLEPERUMA, Ovijit CHAUDHURI, Kyu Hwan OH, David J. MOONEY, Joost J. VLASSAK a Zhigang SUO. Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature*. 2012, 489(7414), 133-136. DOI: 10.1038/nature11409.
- [26] ANDERSON, T. L. Fracture mechanics: fundamentals and applications. Fourth edition. Boca Raton, [2017]. ISBN 978-149-8728-133.
- [27] *Journal of Chromatographic Science*. 1999, 37(12). ISSN 0021-9665.
- [28] HR-2. TA Instruments [online]. New Castle, DE 19720: TA Instruments, 2015 [cit. 2019-04-18]. Dostupné z: <https://www.tainstruments.com/dhr-2/>

8 Přílohy



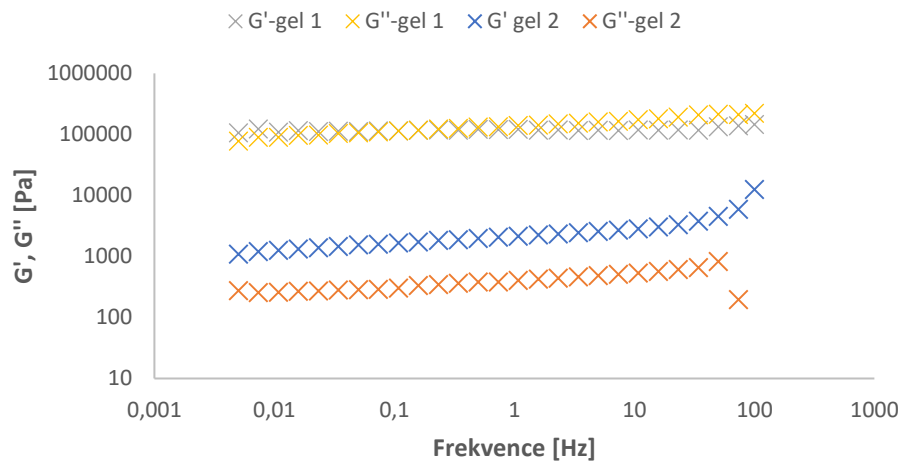
Obr. 29: Fotka reometru HR-2 [28]



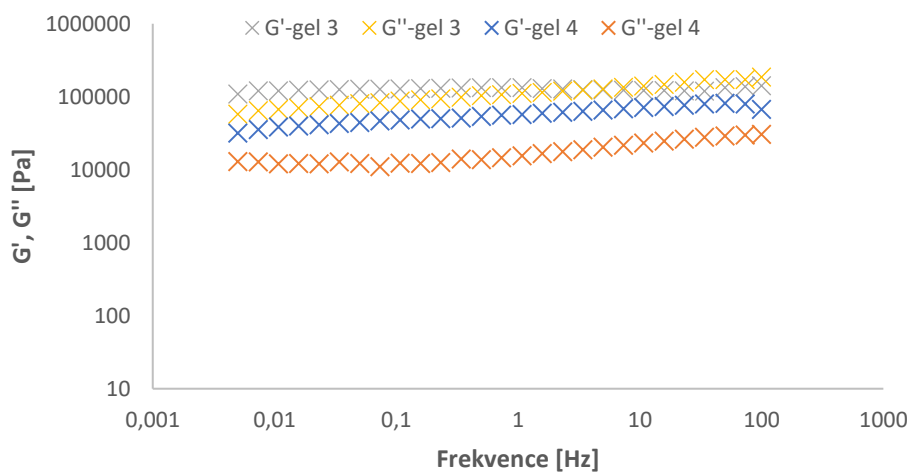
Obr. 30: Fotka ultrazvukového kompaktního čističe (Powersonic)



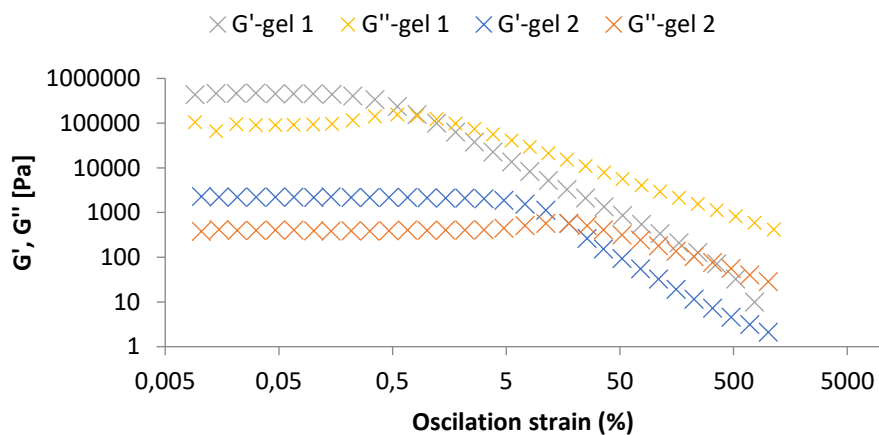
Obr. 31: Fotka analytických váh TB 124 A (Denver Instrument)



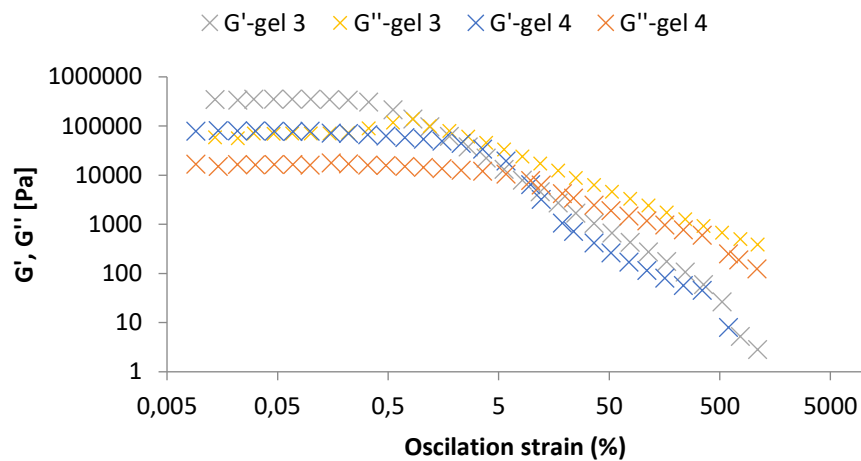
Obr. 32: Oscilační test: Frekvenční závislost elastického a viskózního modulu pro gel 1 a 2



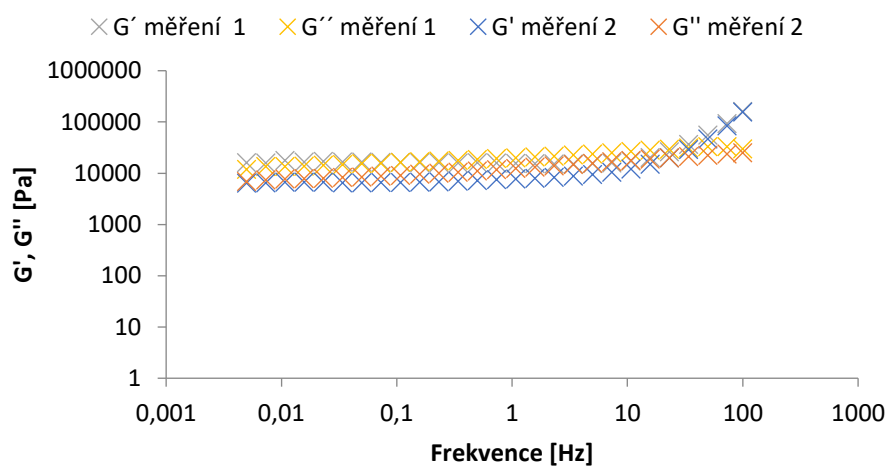
Obr. 33: Oscilační test: Frekvenční závislost elastického a viskózního modulu pro gely 3 a 4



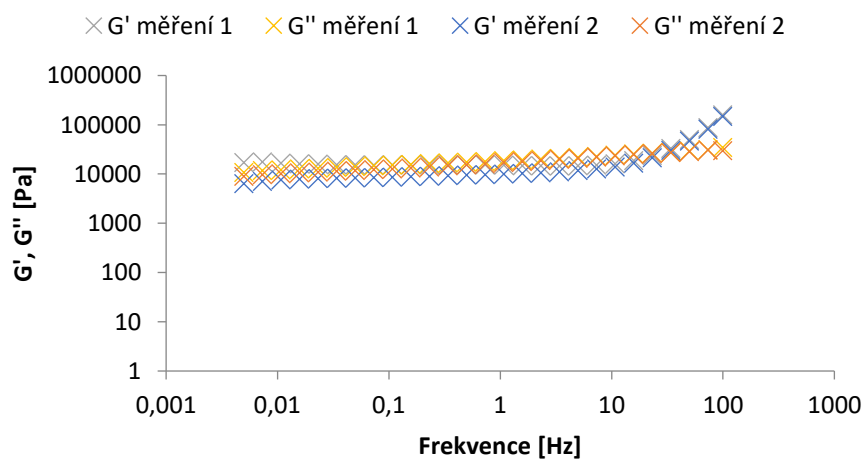
Obr. 34: Oscilační test: Amplitudová závislost elastického a viskózního modulu pro gely 1 a 2



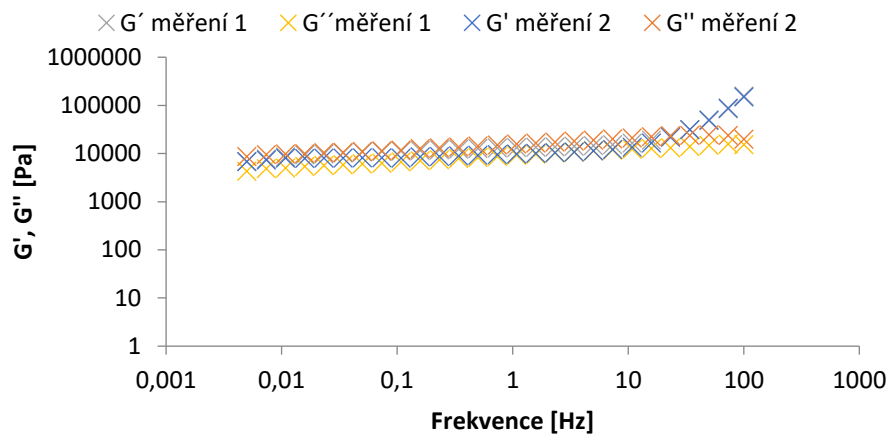
Obr. 35: Oscilační test: Amplitudová závislost elastického a viskózního modulu pro gely 3 a 4



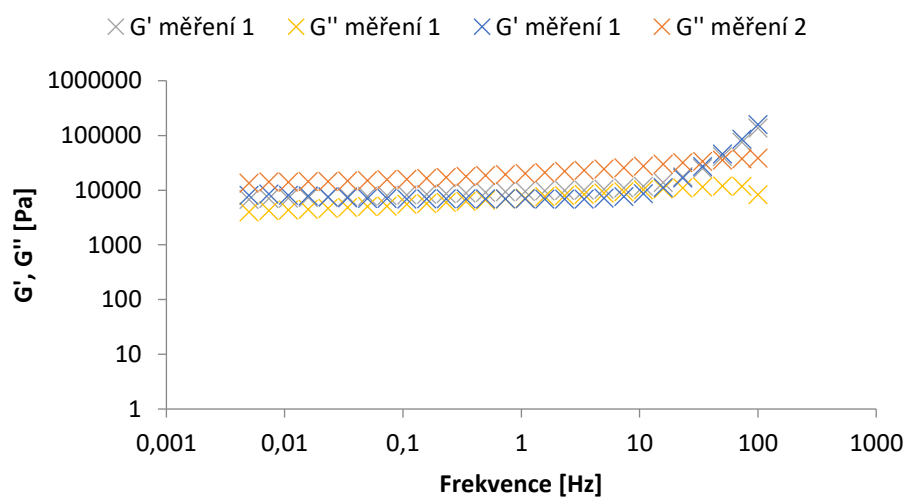
Obr. 36: Oscilační test: Frekvenční závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 8



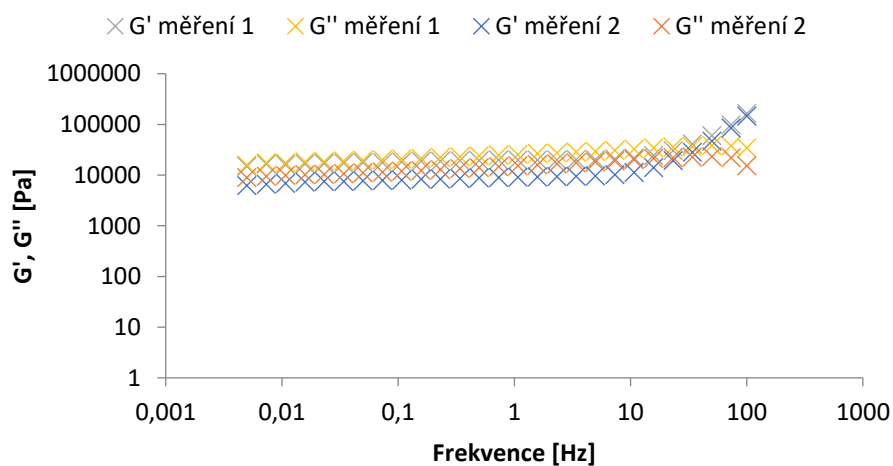
Obr. 37: Oscilační test: Frekvenční závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 9



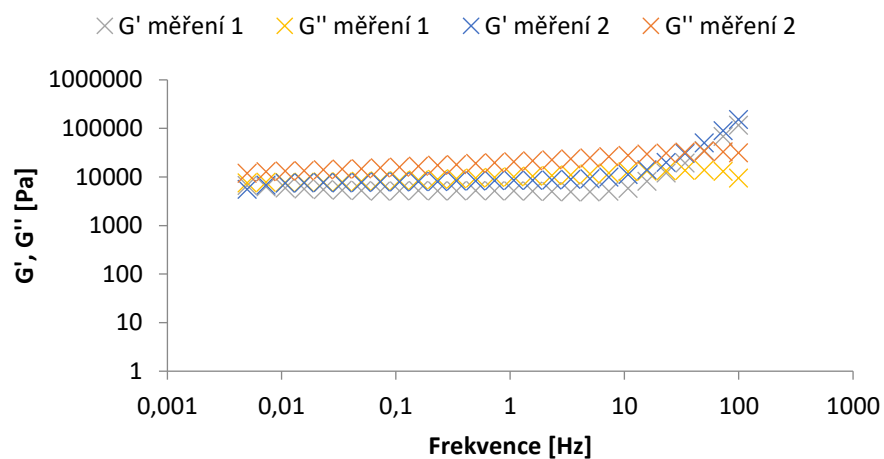
Obr. 38: Oscilační test: Frekvenční závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 10



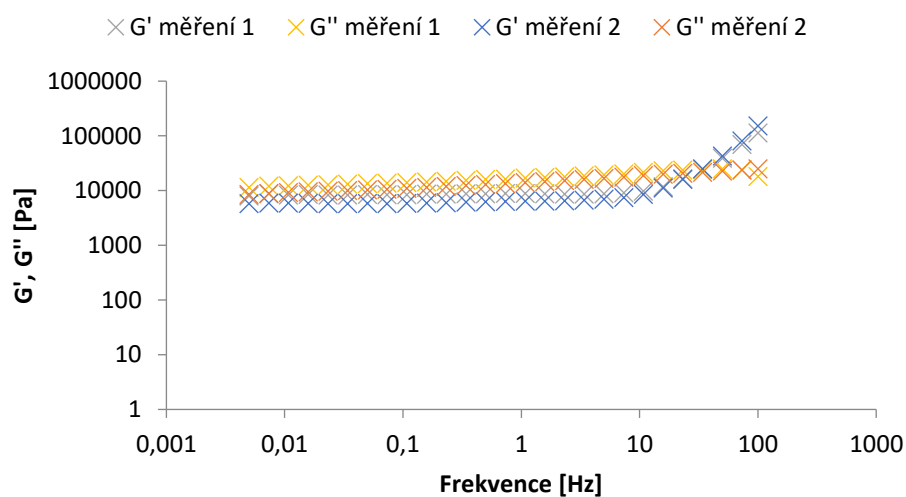
Obr. 39: Oscilační test: Frekvenční závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 11



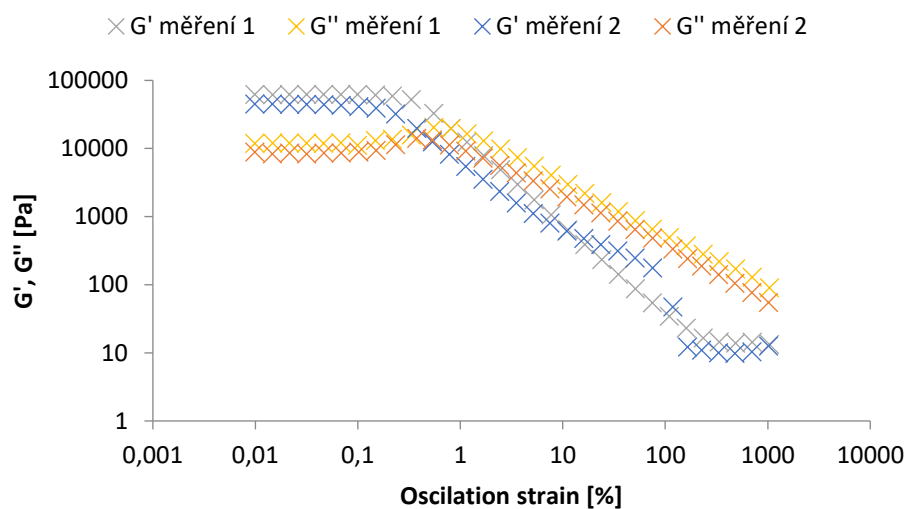
Obr. 40: Oscilační test: Frekvenční závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 12



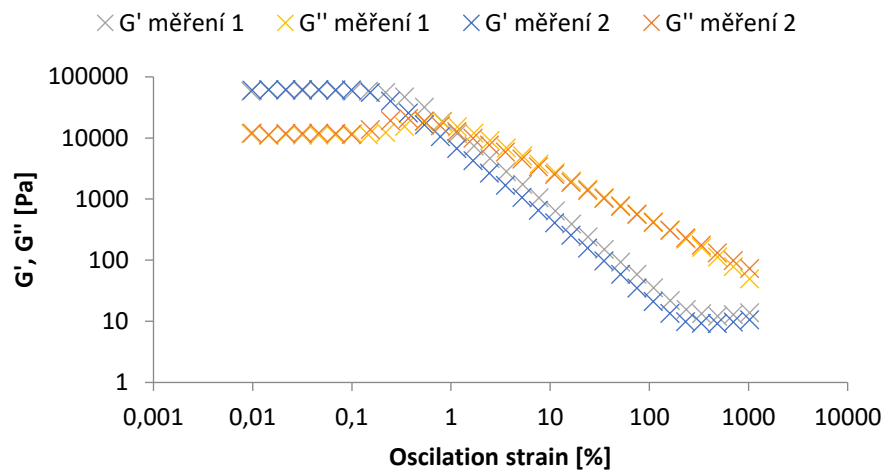
Obr. 41: Oscilační test: Frekvenční závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 13



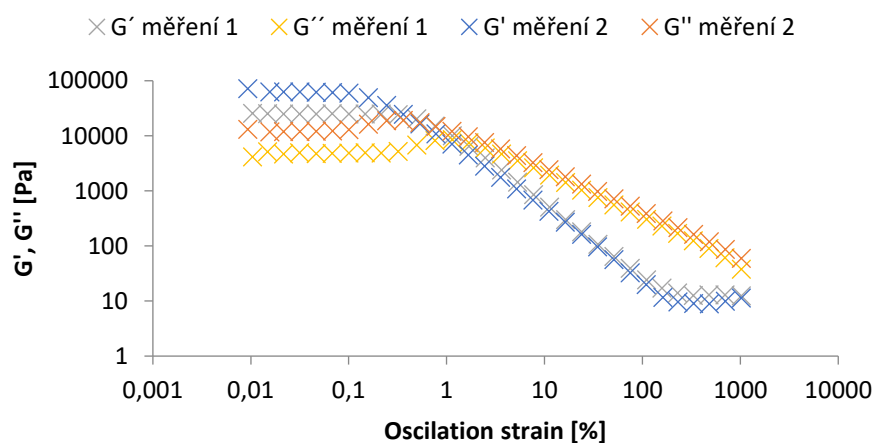
Obr. 42: Oscilační test: Frekvenční závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 14



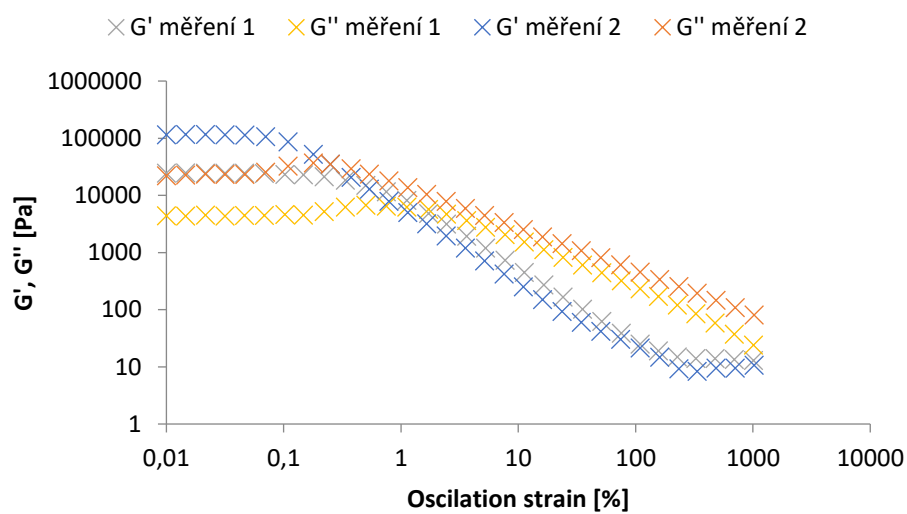
Obr. 43: Oscilační test: Amplitudová závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 8



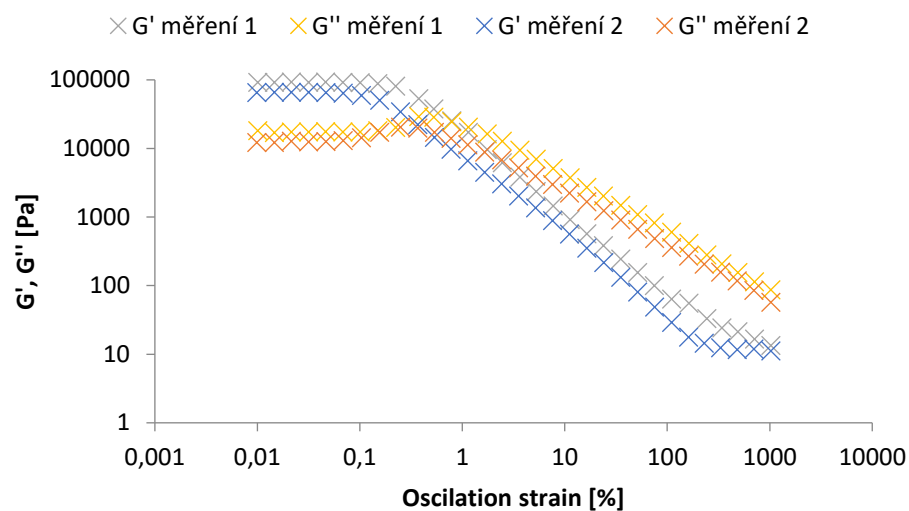
Obr. 44: Oscilační test: Amplitudová i závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 9



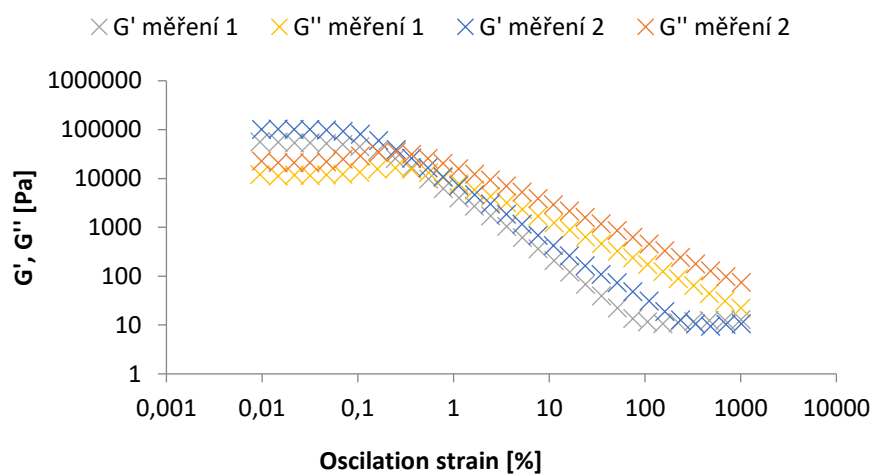
Obr. 45 Oscilační test: Amplitudová závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 10



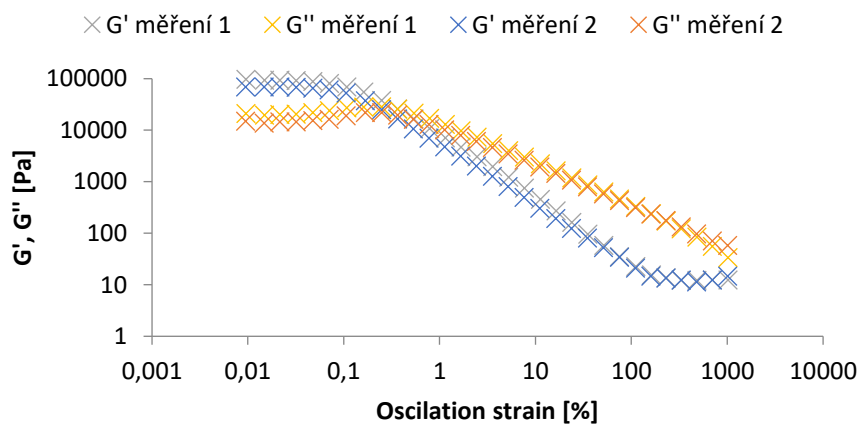
Obr. 46: Oscilační test: Amplitudová závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 11



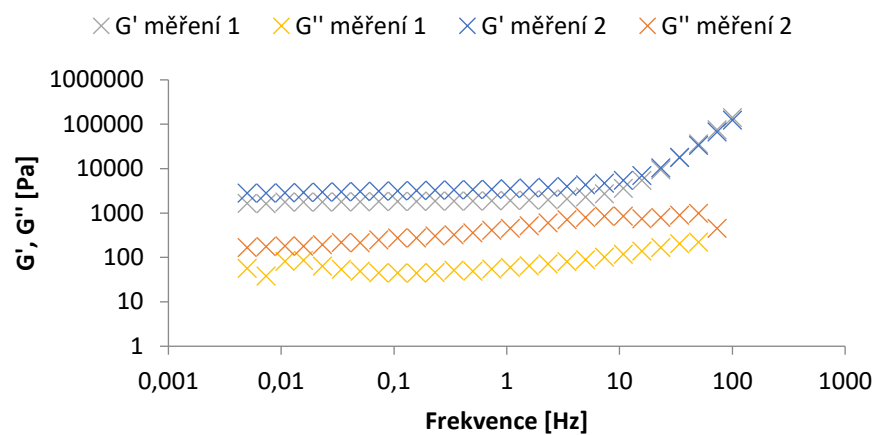
Obr. 47: Oscilační test: Amplitudová závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 12



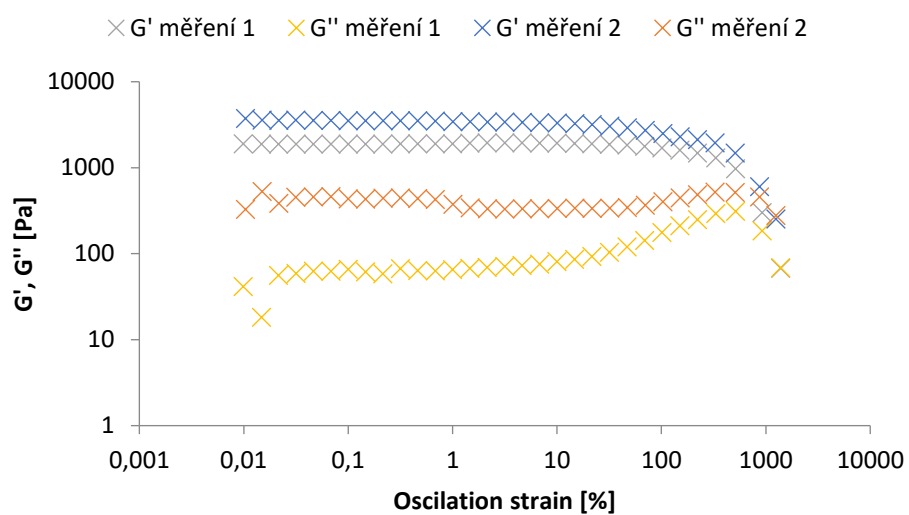
Obr. 48: Oscilační test: Amplitudová závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 13



Obr. 49: Oscilační test: Amplitudová závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 14



Obr. 50: Oscilační test: Frekvenční závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 19



Obr. 51: Oscilační test: Amplitudová závislost viskózního a elastického modulu pro 2 měření gelu 19